

ÉRTEKEZÉSEK  
A TERMÉSZETTUDOMÁNYOK KÖRÉBŐL.  
KIADJA A MAGYAR TUD. AKADÉMIA.  
A III. OSZTÁLY RENDELETÉBŐL

SZERKESZTI

SZABÓ JÓZSEF

OSZTÁLYTITKÁR.

---

XXIII. KÖTET. 1. SZÁM. 1892.

---

LEVEGŐBEN ÉGÉSKOR KELETKEZŐ  
NITROGÉNTARTALMU MELLÉKTERMEK  
MENNYISÉGI MEGHATÁROZÁSA.

SZÉKFOGLALÓ ÉRTEKEZÉS.

*Előadta az osztályülésen 1892. június 20-án és december 12-én*

Dr. ILOSVAY LAJOS.

---

*Ára 40 kr.*

---

BUDAPEST.

1893.



# ÉRTEKEZÉSEK

## A TERMÉSZETTUDOMÁNYOK KÖRÉBŐL.

Első kötet. 1867—1870. — Második kötet. 1870—1871. — Harmadik kötet. 1872. — Negyedik kötet. 1873. — Ötödik kötet. 1874. — Hatodik kötet. 1875. — Hetedik kötet. 1876. — Nyolczadik kötet. 1877. — Kilenczedik kötet. 1878—1879. — Tizedik kötet. 1880.

**M. ACADEMIA  
KÖNYVTÁRA**

**Tizenegyedik kötet. 1881.**

I. Az asszociált szemmozgások idegmechanismusáról. 2 fametszettel. (Második közlemény. II. rész. Az idegrendszer egyes részeinek befolyásáról az önkénytelen asszociált szemmozgásokra.) *Dr. Högges Endrétől.* — II. A Frusca-gora aquitaniai flórája. 4 táblával *Dr. Staub Móricztól.* — III. A pinguicula és utricularia sejtmagjaiban előforduló krystalloidokról. (Egy táblával.) *Klein Gyulától.* — IV. Vegyeréltani vizsgálatok. (II. értekezés.) *Dr. Than Károlytól.* — Egy tábla körrajzzal. — V. Újabb tanulmányok a kámforsocport köréből. *Balló Mátyástól.* — VI. A homoródi vasas savanyvíz-források chemiai elemzése. *Dr. Solymosi Lajostól.* — VII. A solymosi hideg savanyú ásványvíz chemiai elemzése. *Dr. Hankó Vilmostól.* — VIII. Önműködő higanylégzivattyu. *Schuller Alajostól.* Egy rajzzal. — IX. Adatok a Mecsekhegység és dombvidéke jurakorbéli lerakódásainak ismeretéhez. (II. Palaeontologiai rész.) *Böckh Jánostól.* 10 tábla rajzzal. — X. A carladovica és a canna gnmijáraitól. *Szabó Ferenczről.* Egy táblával. — XI. Budapest főváros ivóvízei egészségi szempontból s néhány ásványvíz elemzése. *Balló Mátyástól.* — XII. Emlébeszéd William Stephen Atkinson külső tag felett. *Dr. Duka Tivadartól.* — XIII. Adatok a harántcsikú izmok szerkezetéről és idegvégződéséhez. (Szétfoglaló értekezés.) *Thanhoffer Lajostól.* Egy 4-es réti tábla rajzzal. — XIV. A mohai (fehérmegyei) Ágnes forrás vegyelemzése. *Dr. Lengyel Bélától.* — XV. Egy újabb szerkezetű, vizzivattyuval combinált higany-légzivattyuról. *Dr. Lengyel Bélától.* Egy tábla rajzzal. — XVI. Az elzöldült szarkaláb mint morphologiai utmutató. *Borbás Vinczétől.* Egy tábla rajzzal. — XVII. A víznek képződési melegéről. *Schuller Alajostól.* — XVIII. Békésvármegye flórája. *Dr. Borbás Vinczétől.* — XIX. Rendhagyó közzombák. *Hazslinszky Frigyesről.* Rajzokkal. — XX. Dolgozatok a k. m. tud. egyetem élettani intézetéből. Közli: *Jendrassik Jenő.* (I. Adatok a szűrődés tanához. Regéczy Nagy Imre tr. tanársegédétől. II. A gyomor hámszejtjeiről. Ballagi János tr. élettani gyakornoktól. III. A zsírfelszívódáshoz a gyomorban. Mátrai Gábor orvostanhallgatótól. IV. A zsírok átszivargásáról, nevezetesen az epe befolyása alatt. Hutyra Ferenc orvostanhallgatótól. Rajzokkal. — XXI. Emlébeszéd Kenessey Albert felett. *Galgóczy Károlytól.* — XXII. A tudományok haladásának befolyása a selmeczvidéki bányamivelésre. *Péchy Antaltól.* — XXIII. Vegyeréltani vizsgálatok. A calorimetrikus mérések adatainak összehasonlításáról. *Than Károlytól.* — XXIV. Közlemények a m. kir. egyetem vegytani laboratoriumából. Bemutatta *Than Károly.* (I. A borkősav száraz lepárlási terményeiről. Liebermann Leótól. II. Adatok a Carbonylsulfid physikai sajátosságaihoz s tiszta Carbonylsulfid előállítása. 2-ik közlemény. Illosvay Lajostól.) — XXV. Közlemények az állatorvosi tanintézet vegytani laboratoriumából. *Liebermann Leótól.* (I. A kénessav kimutatása a borban és más folyadékokban. II. Egy készülék könnyen olvadó fémek és öntvények olvadási pontjának meghatározására.) Egy rajzzal. — XXVI. A hydrogen hyperoxyd képződése égés közben. II. Válasz a víz képződési melegének ügyében. *Schuller Alajostól.*

**Tizenkettedik kötet. 1882.**

I. Baryt és Cerusit Felekesről Borsodmegyében. (Négy könyvomatú táblával.) *Schmidt Sándortól.* — Kristálytani és optikai vizsgálatok az aranyhegyi Amphibolon. (Egy képtáblával.) *Franzenau Ágostontól.* — III. Értekezések a myo-mechanika köréből. *Jendrassik Jenőtől.* — IV. Heiyeiragizató észrevételek *Thanhoffer Lajos* urnak »Adatok a harántcsikú izmok szerkezetéről és idegvégződéséhez« című szétfoglaló értekezéséhez. *Jendrassik Jenőtől.* — V. A Vampyrella fejlődése és rendszertani állása. (Két táblával.) *Klein Gyulától.* — VI. Az Aquilegiák rendszere és földrajzi elterjedése. (Systema et areolarum

# ÉRTEKEZÉSEK

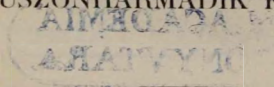
A TERMÉSZETTUDOMÁNYOK KÖRÉBŐL.

---

KIADJA

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA.

HUSZONHARMADIK KÖTET.



A III. OSZTÁLY RENDELETÉBŐL

SZERKESZTETTE

SZABÓ JÓZSEF

OSZTÁLYTITKÁR.

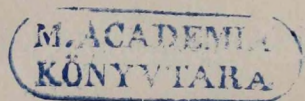
---

BUDAPEST.

1894.



300897





## TARTALOM.

- ✓1. szám. Levegőben égéskor keletkező nitrogéntartalmú melléktermékek mennyiségi meghatározása. *Ilosvay Lajostól.* (Székfoglaló.)
- ✓2. » A közetalkotó ásványok fő fénytörési együtthatói nátriumfénynél. (3 tábla rajzzal és 2 táblázattal.) *Zimányi Károlytól.*
- ✓3. » Stereochemiai tanulmányok. *Fabinyi Rudolftól.* (Székfoglaló.)
- ✓4. » Jelentés III-ik Béla magyar király és neje testereklyéiről. (Négy táblával és egy függelékkel.) *Török Auréltól.* (Székfoglaló.)
- ✓5. » Tanulmányok az idült nikotin és alkohol mérgezésekről. (Egy melléklettel.) *Vas Frigyesztől.*
- ✓6. » Tapasztalati adatok a szabályos és szabálytalan alsó végtagállások fejlődéséről a gyermekkorban. (Két tábla, egy rajz.) *Högyes Ferencztől.*
- ✓7. » A dohány égésére befolyást gyakorló körülmények tanulmányozása. *Cserháti Sándortól.*
- ✓8. » A kagylósrákok harántcsíkos izomrostjainak finomabb szerkezete. (2 rajzlappal.) *Daday Jenőtől.*
- ✓9. » Adatok az Árpádok testereklyéinek embertani bűvárlatához. Második közlemény. *Török Auréltól.*
- ✓10. » Adatok az emberszabású lények koponyaátalakulásához. (Egy ábratáblával.) *Török Auréltól.*
- ✓11. » Az intrahypnotikus reflexcontracturák morphológiája és a suggestiónak behatása ezekre. (Rajzokkal.) *Schaffer Károlytól.*
- ✓12. » A különböző eredetű Saccharomycések befolyása a bor képződésére. *Kosutány Tamástól.*





# É R T E K E Z É S E K

A TERMÉSZETTUDOMÁNYOK KÖRÉBŐL.

KIADJA A MAGYAR TUD. AKADÉMIA.

A III. OSZTÁLY RENDELETÉBŐL

M. ACADEMIA  
KÖNYVTÁRA

SZERKESZTI

SZABÓ JÓZSEF

OSZTÁLYTITKÁR.

## Levegőben égéskor keletkező nitrogéntartalmú melléktermékek mennyiségi meghatározása.

Székfoglaló értekezés.

Előadta az osztályülésen 1892. június 20-ikán és december 12-én

DR. ILOSVAY LAJOS.

Saussure fölfedezte a levegőben az ammoniakot, Liebig a salétromsavat, Chabrier a salétromos savat; mind a három test a növények nitrogéntartalmú tápláléka: ennél fogva nagyon érthető, hogy meghatározásuk a levegőben és a levegőbéli csapadékokban, élénken foglalkoztatta mind azokat a tudósokat, a kik agrikultur-chémiai feladatok megoldására vállalkoztak.

Boussingault<sup>1)</sup> kísérleteiből tudjuk, hogy a Liebfrauenberg feletti levegőből, esővel évenként és hektáronként 2'88 kg. olyan nitrogén hull a talajra, a mi ammoniák alakban fordult elő; Bineau Lyonban az ilyen alakban leeső nitrogént 31'3 kg.-nak találta.

Boussingault szerint a Liebfrauenbergen, évenként és hektáronként a salétromsav-alakban leeső nitrogén 0'33 kg.; Lawes és Gilbert szerint Rothamstedben 1855-ben 0'86 kg. 1856-ban 0'81 kg. volt a salétromsav-alakban a talajra eső nitrogén. Chabrier szerint St-Chamas-ban (Provence) a talaj

<sup>1)</sup> Encycl. chimique. Contribution à l'étude de la chimie agricole. Par M. Th. Schloesing. p. 23., 26., 27.

salétromos- és salétromsav-alakban hektáronként egy évben 2'8 kg. nitrogént kap.

E számok mutatják, hogy a Liebfrauenbergen a talajra évenként és hektáronként a levegőből közelítőleg csak  $\frac{1}{11}$ -ed annyi nitrogén esik le ammoniák-alakban mint Lyonban; továbbá, hogy a Liebfrauenbergen a talaj évenként és hektáronként alig  $\frac{1}{3}$ -ad annyi nitrogént kap oxidácziói termék alakban mint Rothamstedben s alig  $\frac{1}{9}$ -ed annyit, mint St-Chamasban. Egyéb következtetésre e számok nem valók, mert nem ugyanazon helyen talált értékeket fejeznek ki.

Arra a kérdésre, hogy e vegyületek a levegőbe honnan kerülnek, két számbavehető feleletet adhatunk. Képződhetik mind a három test, ha hidrogéntartalmú testek égnak el levegőn; ha hidrogén nincs jelen, akkor csak a nitrogén oxidáció termékei képződhetnek; de képződhetnek a levegő állandó alkatrészeiből is, elektromosság hatására.

Ha azonban azt kérdezzük, hogy vajjon a levegőn eléggő test s a nitrogéntartalmú melléktermékek, — vagy az elektromos erő és a levegő alkatrészeiből képződhető nitrogéntartalmú termékek súlya között van-e valami összefüggés? avagy lehet-e valamely összefüggést megállapítani? olyan kérdések, melyekre eddig az irodalomban feleletet nem találunk. Nem is oly könnyű e kérdésekre megfelelni, ha elgondoljuk, hogy az ammoniáknak, salétromos- és salétromsavnak mennyiségi meghatározása egymás mellett, meglehetősen körülményes feladat. Mindazáltal ekérdésekkel foglalkozni érdemes, mert ha sikerül kideríteni, hogy a levegőn eléggő test és a keletkező nitrogéntartalmú vegyületek súlya között van összefüggés: megfelelhetünk arra a kérdésre is, hogy az égéskor keletkező nitrogéntartalmú melléktermékek, tehát: ammoniák, salétromos- és salétromsav súlya, milyen viszonyban van a levegőben eddig meghatározott ugyanezen termékek súlyához. És ha az elektromos erő nagysága és a levegő alkatrészeiből keletkező nitrogéntartalmú termékek súlya között sikerül valami viszonyt felismerni, feltéve, hogy a levegőköri elektromos erő nagyságáról is legalább közelítő értékünk lesz: akkor némi fogalmat alkothatunk arról is, hogy a levegőköri elektromosság milyen arányban vesz részt



a növények táplálására szükséges nitrogéntartalmú termékek létrehozásában.

Midőn elhatároztam magamat e kérdésekkel foglalkozni, számot vetettem a feladat nehézségeivel s különösen jól tudom, hogy hosszú s kitartást követelő munka előtt állok. Ez idő szerint jóformán csak a kezdetnél vagyok s csupán csak a levegőn égéskor keletkező nitrogéntartalmú termékek mennyiségének meghatározására szorítkoztam. Lehetésges, hogy kísérleteim számértékei némileg változhatnak, mindazáltal annyira meglepők, hogy közlésre eléggé érdemesek.

Vizsgálataim megkezdésekor két irány között kellett választanom: makro- vagy mikrochemiai módszereket kellett elfogadnom s e szerint rendezni be kísérleteimet is. — Szabotosság tekintetében mindenesetre egyedül a makrochemiai eljárás volt helyeselhető, de a kivitel nehézségeit leküzdeni nem állott módomban. Az égés melléktermékeiből olyan tömegeket állítani elő, hogy azok könnyen összegyűjthetők s mérhetők legyenek, mondhatni lehetetlen, mert az elégetésre szükséges levegő tömegéhez képest aránylag olyan csekély tömegű nitrogéntartalmú melléktermék képződik, hogy az elnyeletésre használt sok kémszerrel sem lehetett volna elbánni. Egyelőre tehát a mikrochemiai meghatározások mellett kellett maradnom és abban állapodtam meg, hogy a mennyiségi meghatározásokat koloriméterrel fogom végezni. Első feladatomban — következőleg az volt, hogy a használható kolorimetrikus módszereket és kolorimétereket kipróbáljam. Ezekre vonatkozó tapasztalataim a következők.

### 1. Ammoniak meghatározása koloriméterrel.

Az ammoniakot kolorimetrikus úton legbiztosabban a Wolff-féle koloriméterrel határozhatjuk meg. Ennek elsőbbséget azért tulajdonítok, mert magas folyadékoszlopot nagy látótérrel lehet összehasonlítani, minek következtében nagyon híg oldatokkal is biztos eredményeket találunk.

Már más alkalommal fölemlítettem,<sup>1)</sup> hogy a Nessler-féle oldattal elérhető színerősség függ a Nessler-féle oldat

<sup>1)</sup> Pótfüzetek a Természettud. Közlönyhöz. XVIII. Pótf. 82. 1.

minőségétől s úgy látszik, ha belőle a chloridok ki vannak zárva, nagyobb a színerősség, ennél fogva az ilyen oldat minőségi vizsgálatokra is érzékenyebb. — Mintán a Wolff-féle koloriméter oldat-tartó csövében 110 cm<sup>3</sup> oldat tér el, ezt a hígítást használtam 1 cm<sup>3</sup> Nessler-féle oldattal. Az általam közölt módon készített Nessler-féle oldattal mérésre alkalmas színeződést kaptam, ha 110 cm<sup>3</sup> oldatban 0.02 mg. ammoniák van, ellenben azzal, a mely a Hadow-Miller-féle<sup>1)</sup> utasítás szerint készült, 0.05 mg. ammoniák okozta színeződés már nagyon a határon állott. A módszer értékét emelné, ha mérő oldatként töményebb ammoniák-oldatot is lehetne használni, mint olyant, melyből 100—110 cm<sup>3</sup>-ben 0.1 mg. ammoniák van, azonban ez lehetetlen, minthogy töményebb oldatoknál a színerősség az ammoniák-tartalommal nem arányos. Ezt a tényt felemlíti Frankland és Armstrong is, azonban az eltérések értékét nem találtam fel, minek következtében, hogy az elkövethető hiba nagyságát megismerjem, kísérleteket végeztem 1 mg.-tól 0.1 mg. ammoniakot tartalmazó oldatokkal is. Akár hígabb, akár töményebb oldattal dolgozzunk, a színerősség 15—20' alatt állandó lesz.

Íme az eredmények:

1. Eredmények a Hadow-Miller szerint készült Nessler-féle oldattal:

A mérő oldatban foglalt ammoniák mg.-okban	Ammoniumchlorid alakban lemerő ammoniák mg.-okban.								
	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1
	Koloriméterrel talált ammoniák mg.-okban								
1.0	0.92	0.887	0.881	0.77	0.676	0.65	0.528	0.40	0.225
0.9	—	0.847	0.786	0.733	0.666	0.622	0.525	0.40	0.243
0.8	—	—	0.743	0.678	0.600	0.56	0.472	0.356	0.269
0.7	—	—	—	0.642	0.549	0.523	0.431	0.336	0.20
0.6	—	—	—	—	0.529	0.493	0.461	0.306	0.189
0.5	—	—	—	—	—	0.465	0.397	0.299	0.178
0.4	—	—	—	—	—	—	0.339	0.253	0.156
0.3	—	—	—	—	—	—	—	0.229	0.137
0.2	—	—	—	—	—	—	—	—	0.120

<sup>1)</sup> Zeitschrift f. analyt. Chemie, 1869. VIII. Évf. 356. 1.



## 2. Az általam használt chloridtól mentes Nessler-féle oldattal talált értékek:

A mérő oldatban foglalt ammóniák mg.-okban	Ammoniumchlorid alakban lemért ammóniák mg.-okban								
	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1
	Koloriméterrel talált ammóniák mg.-okban								
1.0	0.9 ?	0.9 ?	0.9 ?	0.84	0.74	0.92	0.50	0.36	0.20
0.9	0.	0.837	0.81	0.756	0.666	0.589	0.45	0.317	0.18
0.8	—	—	0.74	0.672	0.662	0.518	0.426	0.296	0.16
0.7	—	—	—	0.644	0.545	0.476	0.391	0.277	0.147
0.6	—	—	—	—	0.51	0.435	0.352	0.242	0.136
0.5	—	—	—	—	—	0.442	0.338	0.234	0.131
0.4	—	—	—	—	—	—	0.311	0.211	0.116
0.3	—	—	—	—	—	—	—	0.214	0.113
0.2	—	—	—	—	—	—	—	—	0.106

Ezekből láthatjuk, hogy mennél töményebb a mérő oldat, annál nagyobbak az eltérések, még pedig pozitív értelemben, de láthatjuk azt is, hogy az általam használt Nessler-féle oldattal talált értékek — kivéve az 1 mg. ammóniát tartalmazó mérő oldattal végzett meghatározásokat, midőn az oldat sötét színe miatt a leolvasás egészen bizonytalan — a valósághoz közelebb állanak.

Miután töményebb mérő oldattal nem dolgozhattam, mint a melyből 110 cm<sup>3</sup>-ben 0.1 mg. ammóniák van, alkalmaznom kellett azt az ajánlott eljárást, hogy az ennél töményebb oldatokat megfelelőleg már előre hígítani kell.

Ha a Nessler-féle oldat beöntése után arról győződünk meg, hogy 110 cm<sup>3</sup> oldatban 0.1 mg. ammóniáknál több van, a színes oldatnak vízzel való hígítása által összehasonlításra alkalmas oldatot nem kapunk. A következő táblázatból láthatjuk, hogy ha különféle töménységű ammóniák-oldatból 110 cm<sup>3</sup>-t egy cm<sup>3</sup> bármelyik eljárás szerint készült Nessler-féle oldattal elegyítünk s ezzel a színes oldatokat még egyszer annyi vízzel hígítjuk, kevesebb ammóniát kapunk, mint a mennyit kapnunk kellene, minthogy

az oldat színerőssége vízzel hígításkor nem arányosan, hanem valamivel nagyobb mértékben csökken.

3. *Ammoniak és Nessler-féle oldattal előállított színes folyadék színének változása vízzel való hígításkor.*

110 cm <sup>3</sup> oldatban Ammoniak mg.-ban	A színes oldat ugyan annyi vízzel hígítva 110 cm <sup>3</sup> -ban tartal- mazza	Hadow-Miller szerint készült Nessler-féle oldattal	Saját oldatommal talált értékek
0.9	0.45	0.405	0.437
0.8	0.4	0.361	0.384
0.7	0.35	0.326	0.323
0.6	0.3	0.279	0.269
0.5	0.25	0.229	0.223
0.4	0.2	0.196	0.199
0.3	0.15	0.129	0.125
0.2	0.1	0.091	0.08
0.1	0.05	0.0424	0.044
0.075	0.0375	0.0311	0.0331
0.05	0.025	0.0223	0.0225
0.01	0.005	—	0.0012 ?

Ezekből az adatokból azt is következtethetjük, hogy az ammoniák és a Nessler-féle oldat egymásra hatásakor képződő színes vegyület, legyen az akár amidomercurijodid — akár más — nem állandó, hanem vízzel bomlik s vízzel hígításkor az ammoniákból bizonyos részlet ismét szabad állapotba jut. Huzamosabb állás közben a vegyület teljesen elbomlik, a mercurijodid kristályosan kiválik s a róla leöntött színtelen oldatban az ammoniákat ismét beöntött Nessler-féle oldattal kimutathatjuk.

## 2. Salétromossav meghatározása koloriméterrel.

A salétromsavnak meghatározására használatos kolorimetrikus módszerek közül leginkább ajánlják a Trommsdorf-félet.<sup>1)</sup> E szerint keményítő s zinkjodidot kell használni s ha a vizsgálandó oldat 100 cm<sup>3</sup>-ében 0.01—0.04 mg. salétromos sav anhybrid van, jó eredményeket kaphatunk.

<sup>1)</sup> Tiemann-Gärtner. Die chemische und mikroskopisch-bakteriologische Untersuchung des Wassers, 148. s. köv. lapjain.



Értékét csökkenti, hogy nagyon ügyelni kell a keményítő érzékenységre, továbbá, hogy ha az oldatban csekély salétromos sav van, a kémhatás befejeződésig sok idő kell, s ha az elég a fénytől nem volt kellően megvédve, a fény is választhat le jódot.

Preusse és Tiemann<sup>1)</sup> a salétromossav kolorimetrikus meghatározására a metaphenylendiamint ajánlották. Szerintök a keletkező triamidoazobenzol színe még eléggé feltűnő, ha 100 cm<sup>3</sup> oldatban 0·003 mg. salétromos-savanhydrid van; több nem lehet, mint 0·03 mg. A Preusse-Tiemann-féle módszert G. és H. Krüss Kolorimetrie und Quantitative Spektralanalyse című munkában elítélik; mint-hogy azonban adatokat nem közölnek, megvizsgáltam magam is, hogy ez eljárás szerint minő eredményeket lehet elérni.

Mivel előbbi kísérleteimből tudtam, hogy a salétromos sav kimutatására a sulfanyl savat és naphtylamint is szebb eredménnyel használhatjuk, ha ásványsavak helyett eczetsavat használunk oldószerül, megvizsgáltam, hogy mi lesz a különbség, ha a metaphenylendiamint a szerzőktől ajánlott kénsav helyett híg eczetsavban oldom. Az oldathoz elegyítendő kénsav mennyisége nem lévén pontosan megadva, sem a kénsav, sem az eczetsav mennyiségét nem mértem meg, csak úgy gondolomra öntöttem az oldatba s ilyen oldatokkal dolgozva úgy találtam, hogy ha egyenlő térfogatú oldatokban 1 mg. salétromossav-maradék (NO<sub>2</sub>) volt (én mindig NO<sub>2</sub> számértékét használtam számításaimban) akkor az eczetsavas metaphenylendiaminnal elegyített oldat színerőssége körülbelül 3-szor — ha pedig a salétromossav-maradék súlya 0·75—0·025 mg. között volt, akkor 4-szer volt nagyobb, mint ha a kémhatás létrehozására kénsavas metaphenylendiamin oldatot használtam.

A kémhatás kivitelében az utasítástól csak annyiban tértem el, hogy a kémszerből 1 cm<sup>3</sup>-t nem 100, hanem 110 cm<sup>3</sup> kaliumnitrit tartalmú oldattal elegyítettem.

Egy kísérletsorozat adatait a következő két táblázatban láthatjuk.

<sup>1)</sup> Tiemann-Gärtner. Die chemische und mikroskopisch-bakteriologische Untersuchung des Wassers, 151. l.

## 1. Kénsavas metaphenylendiamin oldattal végzett kísérletek:

A mérő oldatban salétromossav- maradék mg.-ok- ban	Kaliumnitrit alakban lemért salétromossav-maradék NO <sub>2</sub> mg.-okban						
	0.75	0.5	0.25	0.1	0.075	0.05	0.025
	Talált salétromossav-maradék NO <sub>2</sub> mg.-okban.						
1.0	0.670	0.45	0.20	»	A koloriméterrel nem voltak leolvashatók.		
0.75	—	0.47	0.22	—	»	»	»
0.5	—	—	0.21	0.089	»	»	»
0.25	—	—	—	0.097	»	»	»
0.1	—	—	—	—	0.066	0.037	»

## 2. Ecetsavas metaphenylendiamin oldattal végzett kísérletek:

A mérő oldatban salétromossav- maradék mg.-ok- ban	Kaliumnitrit alakban lemért salétromossav-maradék NO <sub>2</sub> mg.-okban.						
	0.75	0.5	0.25	0.1	0.075	0.05	0.025
	Talált salétromossav-maradék m.-gokban.						
1.0	0.743	0.498	0.25	»	A koloriméterrel nem voltak leolvashatók.		
0.75	—	0.56	0.243	»	»	»	»
0.5	—	—	0.246	0.101	»	»	»
0.25	—	—	—	0.100	»	»	»
0.1	—	—	—	—	0.067	0.035	»
—	—	—	—	—	—	—	—

Három kísérletsorozat adatai valóban igazolni látszó-  
tak Krüss-ék észrevételét, minthogy egyik oldattal sem kap-  
tam elfogadható eredményt, és nagyon feltűnt, hogy míg a  
szerzők szerint 0.003 mg. salétromos-savanhydridnek meg-  
felelő savhydrátmaradék tartalmú oldattal is leolvasásra  
alkalmas színeződést kellett volna kapnom, én ennek még  
6—7-szeresét sem találtam elégségesnek.

Minthogy az ecetsavas metadiphenylenamin oldat pár  
nap múlva sötét szennyes-ibolyaszínű — a kénsavas oldat  
pedig bárnássárga lett, friss oldatokat kellett csinálnom.  
Most úgy jártam el, hogy 2.5 g. csontszénnel színtelenített  
metaphenylendiaminból olyképen csináltam egy liter olda-  
tot, hogy ebben 20 cm<sup>3</sup> 5-ször normál ecetsav — illetőleg



20 cm<sup>3</sup> 5-ször normál kénsav legyen. Így mindenik savból az oldatban több mint kétszer annyi volt jelen, mint a mennyi a metaphenylendiamint normál sóvá alakíthatta volna. E kémszerekből 2 cm<sup>3</sup>-t öntöttem 110—110 cm<sup>3</sup> olyan oldatokhoz, melyekben kaliumnitrit alakban 1, 0'75, 0'5, 0'25, 0'2, 0'1, 0'075, 0'05, 0'025, 9'01 mg. NO<sub>2</sub> volt. Külön 1 cm<sup>3</sup> kénsavat vagy 1 cm<sup>3</sup> eczetsavat nem öntöttem az elegyhez, mert föltettem, hogy a kémszerben foglalt sav elégséges a kaliumnitrit megbontásához.

Az elegyek 40—60'-ig állottak.

Azok az oldatok, melyekben 1—0'2 mg. salétromosavmaradékot tartalmaztak, most sem adtak helyes értéket, azonban azok, a melyekben 0'2—0'025 mg. salétromosavmaradék volt, olyan pontos eredményt adtak, hogy jobbat találni már lehetetlen. Az az oldat, a melyben 0'01 mg. salétromosav-maradék volt, a kénsavas oldattal összehasonlításra alkalmas színű volt, de eczetsavas oldattal nem.

Most egy újabb kísérletsorozatot úgy végeztem, hogy minden próbát a kémszer beöntése előtt 1—1 cm<sup>3</sup> 5-ször normál kénsavval elegyítettem. Ekkor a talált értékek 10—30<sup>0</sup>/<sub>10</sub>-al voltak kisebbek mint a minőknek lenniök kellett volna, és valahányszor a megvizsgálandó oldattal — akár kénsavas, akár eczetsavas kémszer beöntése előtt 1 cm<sup>3</sup> 5-ször normálkénsavat elegyítettem, mindig ilyen kisebb értékeket kaptam, ellenben ha a kénsav elmaradt, már 30'-nyi állásra is, az eredmények kifogástalanok voltak.

E kémszerekkel dolgozva megállapíthattam azt a tényt is, mire előbb a véletlen vezetett, hogy t. i. az eczetsavas metaphenylendiaminnal elegyített oldat színerőssége függ az eczetsavtól. Ha ugyanis az utóbbi leírás szerint csinált eczetsavas metaphenylendiaminnal állítottam elő a triamidoazobenzolt, ennek oldata kevésbé volt színes, mintha előállításához kénsav nélkül a kénsavas metaphenylendiamin-oldatot használtam; a viszony volt 1:1'25; ha azonban az eczetsavas metaphenylendiamin-oldaton kívül még 1 cm<sup>3</sup> 5-ször normál eczetsavat elegyítettem ugyanolyan tömény-ségű kaliumnitrit oldathoz, akkor az eczetsavas oldat színerőssége volt nagyobb; legmagasabb értékben 50<sup>0</sup>/<sub>10</sub>-al is

erősebb volt, és így eljárva a 0.01 mg.  $\text{NO}_2$  tartalmú oldatot eczetsavas metaphenyldiamin oldattal is leolvashatónak találtam. — Ha az eczetsav mennyisége több, az eczetsavas oldat színerőssége még nagyobb lehet, miként ezt fentebb közölt adataim igazolják.

A viszonylag sok kénsav nem a kaliumnitrit megbontása miatt hátrányos; hatását abban lelem, hogy a salétromossavnak gátot vet egész tömegében azo-vegyület létesítésében résztvenni, vagy a triamidoazobenzol oldat színét gyöngíti. Ha a nitritet megbontva a salétromos sav mennyiségét csökkentené, hasonló eredményezne a sok eczetsav is, mely a kaliumnitritet szintén bontja, pedig erről azt tapasztaljuk, hogy a salétromsavból nemcsak semmit sem szabadít úgy fel, hogy az a kémhatásra nézve elveszszen, de sőt a képződött festék színerősségét fokozza.

A 20  $\text{cm}^3$  5-ször normálkénsavval, illetőleg 5-ször normál eczetsavval csinált metaphenyldiamin oldattal végzett meghatározások eredményét a következő táblázatokban találjuk meg.

3. *Kénsavas metaphenyldiamin oldattal végzett meghatározások :*

A mérő oldatban salétromossav- maradék mg.-ok- ban	Kaliumnitrit alakban lemerő salétromossav-maradék mg.-okban :							
	0.75	0.5	0.2	0.1	0.075	0.05	0.025	0.01
	Talált salétromossav-maradék mg.-okban :							
1.0	0.727	0.438	0.198	A koloriméterrel nem voltak leolvaskatók.				
0.2	—	—	—	0,0996	0.0752	0.0496	»	»
0.1	—	—	—	—	0.0749	0.0501	0.2497	»
0.075	—	—	—	—	—	0.051	0.0251	»
0.05	—	—	—	—	—	—	0.025	0.0105
0.025	—	—	—	—	—	—	—	0.09975



4. *Eczetsavas metaphenyldiamin oldattal végzett meghatározások :*

A mérő oldatban salétromossav- maradék mg.-ok- ban	Kaliumnitrit alakban lemért salétromossav-maradék mg.-okban:							
	0.75	0.5	0.2	0.1	0.075	0.5	0.025	0.01
	Talált salétromossav-maradék mg.-okban :							
1.0	0.744	0.43	0.196	A koloriméterrel nem voltak leolvashatók.				
0.2	—	—	—	0.1002	0.075	0.0498	»	»
0.1	—	—	—	—	0.075	0.0499	0.0248	»
0.075	—	—	—	—	—	0.05052	0.02505	»
0.05	—	—	—	—	—	—	0.025	0.00995
0.025	—	—	—	—	—	—	—	0.0100

Ha azonban a kémszerek beöntése előtt az oldathoz 1 cm<sup>3</sup> 5-ször normál kénsav volt elegyítve, az eredmények nagyon megegyeztek azokkal, melyek e szakasz 1. és 2-ik táblázatában vannak följegyezve.

A közöltek szerint Krüss-ék észrevétele annyiban helyes, a mennyiben sok kénsav jelenlétében metaphenyldiaminnal jó adatokra nem számíthatunk, de az is bizonyos, hogy ha a kénsav vagy eczetsav a fentebb közölt határt nem lépi át s ebből az oldatból 2 cm<sup>3</sup> használunk, továbbá 110 cm<sup>3</sup> oldatban legfeljebb 0.2 és nem kevesebb mint 0.01 mg. NO<sub>2</sub> van, jó eredményyel dolgozhatunk. E módszerben csak az érthetetlen előttem, hogy Preusse és Tiemann a meghatározható salétromossav súlyának határértékét sokkal kisebbnek találták. Ezt az eljárást kifogásalannak még sem tarthattam, részint azért, mert a kémszereket még akkor is, ha sötét helyen állanak, 2—3 napnál tovább nem használhatjuk, részint azért, mert a szem a triamidoazobenzol sárgás színe iránt hamar elveszti érzékenységét. Ez a két körülmény indított megvizsgálni azt, hogy vajjon a Griess-féle kémhatást a salétromossav mennyiségi meghatározására nem lehetne-e sikeresebben felhasználni.

Addig a mig kolorimetreim nem voltak és csak egyetlen hosszúságu, alul gömbölyűre beforrasztott üvegcsövekkel dolgoztam, azt véltem s velem együtt mások is, — nálunk dr. Neumann Zsigmond — hogy a Griess-féle kémhatást a salétromossav pontos meghatározására használni lehetetlen. Koloriméterrel végzett kísérleteim ellenkezőről győztek meg. Előleges kísérleteimből arról győződtem meg, hogy a koloriméter szerkezete szerint különböző hígítású oldatokkal dolgozhatom. A Gallenkamp-féle koloriméterhez, melynek nagyobb hasábalakú oldattartójába  $150\text{ cm}^3$  oldat tér, 200, a Wolff-féléhez  $110\text{ cm}^3$  oldatot csináltam.  $200\text{ cm}^3$  oldatban legfeljebb  $0.1\text{ mg.}$  salétromossav-maradék  $\text{NO}_2$  lehet, de szemünk tetemesen érzékenyebb olyan oldatok színeződése iránt, a melyekben  $0.05\text{ mg.}$  vagy kevesebb salétromossav van.

Ha  $200\text{ cm}^3$  mérőoldatban  $0.05\text{ mg.}$   $\text{NO}_2$  van, a Gallenkamp-féle koloriméterrel még nagyon szépen meghatározhatunk ugyanakkora térfogatban  $0.05\text{ mg.}$  salétromsavmaradékot, de ha ennek súlya  $200\text{ cm}^3$ -ben csak  $0.0025\text{ mg.}$ , az elkövetett hiba már  $\pm 20\%$  lehet. Ha mérő oldatunkban  $0.01\text{ mg.}$  salétromossav van, akkor  $0.0025\text{ mg.}$  salétromossav tartalmú oldattal az elkövetett hiba csak  $\pm 2\%$  lesz.

A Wolff-féle kolorimétert — ámbár kevesebb kényelemmel, de ép olyan megbízhatón használhatjuk minden esetben mint a Gallenkamp-félét, és határozottan kedvezőben akkor, ha nagyon híg oldatokkal kell dolgoznunk. Így pl. ha  $110\text{ cm}^3$  mérő oldatban  $0.0025\text{ mg.}$  salétromossav van, akkor  $0.00125\text{ mg.}$ -ot még jól mérhetünk, sőt még  $0.000625\text{ mg.}$  mérésében is megbízhatunk, azonban ha a mérő oldatban  $0.000625\text{ mg.}$  a salétromossav súlya, akkor  $0.0003125\text{ mg.}$  meghatározása már egészen bizonytalan. Ebben az esetben a hígítás lenne  $1:352$  millióhoz. — Nagyon csekély salétromossavat, melyet  $110\text{ cm}^3$ -re hígítani nem lehet, meghatározhatunk a Lawrent-féle koloriméterrel, mert ennek oldattartójába legfeljebb  $12\text{ cm}^3$  oldatot tehetünk. Én rendszeren a Gallenkamp-féle koloriméterrel dolgoztam s csak kivételesen használtam a Wolff-félét is. Az oldatokat úgy készítettem el, hogy a meghatározandó salétromsavat kálium-



nitrit alakban lemértem 200, illetőleg 110 cm<sup>3</sup>-es elegítő hengerbe, azután tekintet nélkül az oldat töménységére hozzá öntöttem 10 cm<sup>3</sup> eczetsavban oldott sulfanylsavat s ugyanannyi eczetsavban oldott naphtylamint s felhígítottam 200, illetőleg 110 cm<sup>3</sup>-re.

A sulphanylsavat és naphtylamint ugyanolyan töménységű oldatban használtam, mint már régebben a minőségi vizsgálatoknál is használtam.<sup>1)</sup> Lunge ajánlata szerint azért nem tartom a két oldatot összeelegítve, mert így nagyobb mennyiségű oldatot az állandóan salétromos savtartalmú levegő hatása miatt nem tarthatunk el. 10 cm<sup>3</sup> 5-ször normál eczetsavban van 0.038 mg. sulphanylsav és 10 cm<sup>3</sup> 5-ször normál eczetsavban 0.0038 mg. naphtylamin, tehát körülbelül százszor annyi sulphanylsav és tízszer annyi naphtylamin, mint a mennyi 0.1 mg. NO<sub>2</sub>-t számítás szerint felhasználna. Ezt a viszonyt csökkenteni nem czélszerű; ha a kémyszer mennyiségét felére szállítottam le, a kémhatás vége 2—3-szor annyi idő múlva következett be. 200 cm<sup>3</sup> oldatban 0.1 mg. NO<sub>2</sub> nagyon sötét piros színeződést idéz elő, a leolvasás ezért nehéz, ellenben 0.05 mg. tartalommal a szín kedvezően élénk piros. A színerősség legmagasabb fokát akár úgy állítottam elő, hogy az elegyet hidegen, illetőleg a szoba hőmérsékletén tovább hagytam állni, akár melegítéssel siettettem a kémhatást, az eredmény egyformán kitünő volt. Ha a kémhatást melegítéssel gyorsítottam, egy oldat 10' alatt vizsgálatra készen volt; 5' elégséges 200 cm<sup>3</sup> oldatot 90°-ra felmelegíteni s 5' arra, hogy az oldatot hideg vízzel 90°-ról a szoba hőmérsékletére hűtsük le. Hidegen legfeljebb másfél óra múlva a leghígabb elegy is elérte színerősségének teljességét. A képződött benzolsulfosavazo-*a*-naphtylamin csak bizonyos töménység mellett marad oldatban húzamosabb ideig. Így ha 0.1—0.06 mg. NO<sub>2</sub>-ből képződött festék 200 cm<sup>3</sup> oldatban is legfeljebb 2—3 órát marad oldatban, azután kiválik s ennél fogva az oldat színe is megváltozik, 12 órát is eláll az az oldat, melyben a salétromos sav 0.05 mg. volt ellenben azok az oldatok,

<sup>1)</sup> Pótf. a Term. Tud. Közlönyhöz. VII. Pótfüzet 120. l. Bull. d. l. Société chim. de Paris, 1889. p. 348.

melyekben a festék 0.04 mg. vagy kevesebb salétromos savból képződött 20—24, sőt 70 óra múlva is változatlanok, főleg, ha rájuk napfény nem hatott közvetlenül.

Allításaim támogatására szolgáljanak a következő táblázatok.

6. *Eczetsavban oldott sulfanylsavval és naphtilaminnal csinált salétromossav-meghatározások, elegyítés után 2 órával :*

200 cm <sup>3</sup> mérőoldatban salétromossav NO <sub>2</sub> mg.-okban	Kaliumnitrit alakban lemerő salétromossav-maradék NO <sub>2</sub> mg.-okban								
	0.085	0.075	0.06	0.05	0.04	0.03	0.02	0.01	0.005
	Talált salétromossav-maradék mg.-ban :								
0.1	0.086	0.075	0.06	0.0498	0.04	0.03	0.0198	0.0099	A koloriméterrel nem volt teólas-ható.
0.085	—	0.0749	0.0608	0.0502	0.041	0.0303	0.0199	0.0104	
0.075	—	—	0.0749	0.052	0.0406	0.0301	0.0208	0.0102	
0.06	—	—	—	0.05004	0.03996	0.030	0.02004	0.00966	
0.05	—	—	—	—	0.40	0.0302	3.0199	0.0101	
0.04	—	—	—	—	—	0.0301	0.020	0.010	
0.03	—	—	—	—	—	—	0.0198	0.00996	
0.02	—	—	—	—	—	—	—	0.01	
0.01	—	—	—	—	—	—	—	—	

7. *Az oldatok állás után 0.1 és 0.05 mg. NO<sub>2</sub>-tartalmu friss mérő oldattal mérve :*

Lemert salétromossav mg.-okban.	Talált salétromossav mg.-okban			Megjegyzés:
	20 óra múlva	70 óra múlva	166 óra múlva	
0.1	0.019	0.014	0.012	Már 20 óra múlva sok csapadék vált ki s a szín nem volt jól összehasonlítható.
0.085	0.028	0.016	0.011	Mint előbb, de az összehasonlítás könnyebb volt.
0.05	0.047	0.034	0.020	20 óra múlva kevesebb csapadék s még elég jól összehasonlító szín.
0.04	0.04	0.036	0.028	Ezek a 0.05 mg. NO <sub>2</sub> -tartalmu mérő oldattal voltak mérve. Még 70 óra múlva is csak a 0.04 NO <sub>2</sub> tartalmu oldat zavaros.
0.03	0.0301	0.0295	0.024	
0.02	0.02	0.020	0.016	
0.01	0.010	0.010	0.0085	
0.005	0.005	—	0.003	



Ha szabatosan kalibrált mérőedényekkel dolgozunk, bámulatos pontossággal dolgozhatunk s félszázalék leolvasási hibát sem lehet elkövetni.

Minthogy előre tudtam, hogy káliumhydroxidos oldatokban foglalt nitritet kell meghatároznom, megvizsgáltam azt is, hogy némely sók és savak a kémhatást nem módosítják-e. Úgy találtam, hogy a káliumhydroxidot eczetsavval telíteni nem szabad, mert a káliumacetát a festék piros színét, vagy hígabb állapotban rózsaszínét, ibolyás árnyalatúvá teszi, midőn a tiszta salétromsavval készített mérő oldattal az összehasonlítás már felette bajos. A lúg telítésére azonban híg kénsavat biztosan használhatunk, csak ez főlőslegben ne legyen jelen. Ha a kénsav főlőslegben van, és egyidejűleg az oldat erős szétszórt fényben áll, továbbá ha a szoba hőmérséklete  $30^{\circ}$  C. közelében van, mely utóbbi körülmények nálunk nyáron gyakran előfordulhatnak, a kéréssetnél tetemesen kisebb értékeket kapunk. E viszonyok kiderítése céljából 1, 5, 10  $\text{cm}^3$  5-ször normál kénsav főlősleggel kísérleteztem, még pedig mindig következőleg elegyítve oldataimat.

Lemértem oldatban a megvizsgálandó 0.05—0.01 mg.  $\text{NO}_2$ -t tartalmazó káliumnitritet, hozzá öntöttem 15 g. káliumhydroxidot tartalmazó oldatot (ennek nitrit tartalmát előre meghatároztam) felhígítottam 100  $\text{cm}^3$ -nyire, belemértem 5-ször normálkénsavból 1, 5, 10  $\text{cm}^3$ -rel többet, mint a mennyi a telítésre elégséges volt, azután 10—10  $\text{cm}^3$ -t az eczetsavban oldott sulphanylsavból és naphtylaminból s most az oldatot még annyi destillált vízzel elegyítve, hogy térfogata közel 200  $\text{cm}^3$  legyen, összeelegyítettem; ha az oldat színerősségének legnagyobb fokát elérte s a szoba hőmérséklete lehült, a 200  $\text{cm}^3$ -ig hiányzó vizet hozzáöntöttem.

Az eredmények a következők:

1. Ha az oldatban 5-ször normálkénsavból csak 1  $\text{cm}^3$  főlősleg van, a kémszer úgy végzi hatását, mintha csak tiszta nitritoldatra hatna; egy órai állás után olvasva le az oldatokat a lemért salétromossav hiány nélkül megtalálható.

2. 5-ször normál kénsavból 5  $\text{cm}^3$  főlősleg már csökkent az értéket, de míg azok az adatok, a melyek erős

szétszórt fényen állanak, bizonyos időre elért legmagasabb értéknél nagyobbbat hosszabb idő mulva sem jeleznek, addig azokkal, a melyek a fénytől védve voltak, 3—4-szer annyi idő mulva, mint fölös kénsav nélkül, helyes értékeket találunk.

8. Ötször normál kénsavból  $5\text{ cm}^3$  fölösleggel elegyített oldatokkal talált eredmények :

Lemért salétromossav mg.-ban	Talált salétromossav mg.-ban, olyan oldatokban, melyek				
	erős szétszórt fényen			fénytől védve állottak	
	2 óra mulva	7 óra mulva		2 óra mulva	4 óra mulva
		19 óra mulva	19 óra mulva		
0.04	0.026	0.0375	0.038	0.037	0.04
0.03	0.0202	0.023	0.023	0.0275	0.02985
0.02	0.0135	0.016	0.016	0.017	0.02005
0.01	0.0065	0.007	0.007	0.0080	0.01

Miután az erős szétszórt fényen álló oldatok 19 óra mulva sem jeleztek a színerősödésben fokozódást, arra lehet következtetni, hogy ezekben egy előre haladó és egy a fény hatására visszamenő kémhatás ment végbe s e kettőnek eredménye a 19 óra mulva észlelt egyensúlyi állapot. A fénytől védett oldatokkal elért eredményből pedig azt következtethetjük, hogy  $5\text{ cm}^3$  fölösleges kénsav a kémhatás lefolyását lassítja, s befejezéseig körülbelül négy annyi idő kell. Ezt igazolja az a kísérlet is, hogy  $0.01$  salétromossav tartalmu oldat,  $1\text{ cm}^3$  ötször normál kénsavval, félórai állás után, négyszer nagyobb értéket adott, mint  $5\text{ cm}^3$  — ugyan olyan töménységű kénsavval.

3.  $10\text{ cm}^3$  ötször normálkénsav-fölösleg még inkább lassítja a kémhatás lefolyását, de ha a fény hatása ki van zárva, körülbelül 8 órai állás után, így is helyes értékek kaphatók.



8. Ötször normál kénsavból 10 cm<sup>3</sup> fölösleggel elegyített oldatokkal talált eredmények :

Lemért salétro- mossav mg.-ban.	Talált salétromossav mg.-okban, olyan oldatokban, melyek	
	erős szétszórt fényen	fénytől védve állottak
	8 óra múlva	8 óra múlva
0.04	0.03	0 04005
0.03	0.021	0.02995
0.02	0.013	0.0198
0.01	0.007	0.0100

Minthogy ezeknek az egyensúlybeli állapotoknak megvizsgálása mostani céljaimmal nem függtek össze, velök ez idő szerint behatóbban nem is foglalkoztam, de érdekelt még azt megtudni, hogy kalium-carbonat jelenlétében a nitritmeghatározás sikerül-e. E végből olyan káliumhydroxidoldatot, melyből 100 cm<sup>3</sup>-bén 25 g. káliumhydroxid volt s ennek nitrit tartalmát ismertem, tisztított szénbioxiddal telítettem, s ebből az oldatból 12 cm<sup>3</sup>-t, továbbá 30 cm<sup>3</sup> káliumhydroxidoldatot, melyben 12 g. káliumhydroxid volt, elegyítőhengerekbe öntöttem, erre az ismert salétromos sav tartalmu káliumnitritoldatot s még annyi tiszta vizet, hogy az elegy térfogata 120 cm<sup>3</sup> legyen. Ekkor óvatosan beöntöttem a káliumhydroxid telítésére szükséges kénsavat s végre a 10—10 cm<sup>3</sup> sulphanylsav és naphthylaminoldatot, és most a legnagyobb vigyázattal elvégeztem a telítést, folytonosan arra ügyelve, hogy a henger ide-oda mozgatasakor a két réteg folyadékból mennél kevesebb elegyedhessék, hogy egyszerre mennél kevesebb szénbioxid fejlődjék. Az elegyítőhenger száját legczélszerűbbnek találtam tenyeremmel zárni el, s a nyomás alatt felszabaduló gázt nagyon kis résen bocsátottam el. Mikor az oldat színe már nem erősödött s a szoba hőmérsékletére lehült, térfogatát tiszta vízzel 200 cm<sup>3</sup>-re egészítettem ki. Mérőoldatul olyant használtam, melyben 0.05 mg. salétromos savból készült azofesték volt s a következő adatokat találtam:

Lemért salétromossav mg.-ban.	Talált salétromossav mg.-okban :	
	I.	II.
0.05	0.05	0.04995
0.04	0.03995	0.0400
0.03	0.03010	0.03005
0.02	0.02	0.02005
0.01	0.0099	0.01010

Szóval a Griess-féle kémszereket eczetsavban oldva a megismertetett körülmények között a salétromossav kolorimetrikus meghatározására megbízhatóan használhatjuk. Legszebben s legbiztosabban olvashatók le azok az oldatok, melyekhez mérőoldatként 0.05—0.01 salétromossav-tartalmú azofestéket alkalmazhatunk s legkevesebb hibát követünk el akkor, ha a meghatározandó oldat színerőssége a mérőoldat színerősségéhez képest csak 40—60%. Ha erősebb színű oldatunk volna, mint a milyent 0.05 mg. salétromos savat tartalmazó mérőoldattal mérni lehet, bátran hígíthatjuk, mert e kémhatásnál a képződő vegyület színerőssége pontosan arányos a salétromossav súlyával. Egyébiránt ugyanezt mondhatom a triamidoazobenzol oldat színéről is.

Még csak azt kívánom megjegyezni, hogy a mérőoldatul használt káliumnitrit oldatot változtatlanul hónapokon át eltartani nem lehet, mert a nitrit lassanként nitráttá oxidálódik; ennél fogva minden hónapban legalább egyszer a káliumnitrit oldatot ellenőrizni kell. Előfordult már, hogy olyan oldatban, melyből egy literben 1 mg. salétromos sav volt, 5 hónap múlva a salétromos savnak még nyomát sem találtam.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> A salétromossavnak ezt a kolorimetrikus meghatározási módját czélszerűen alkalmaztam kút- és ásványosvizekben foglalt salétromossav meghatározására is.



### 3. Salétromsav-meghatározás koloriméterrel.

A salétromsavat koloriméterrel eddigi ismereteink szerint csak úgy határozhatjuk meg, ha ammoniákká redukáljuk. A diphtenylamint töménykénsavban oldva, alkalmatlanná teszi először az a körülmény, hogy a töménykénsav a koloriméterek fémrészét megtámadja, másodszer, hogy felette költséges volna a sok töménykénsav.

Tiemann és Gärtner<sup>1)</sup> úgy nyilatkoznak, hogy a salétromsav sem savanyú, sem lúgos közegben veszteség nélkül nem redukálható. Savanyú közeggel talált eredményeket nem közölnek, lúgos közegben végzett kísérletek szerint a veszteség legjobb esetben is 10<sup>0</sup>%. Mióta ők kísérleteiket végezték, megjelentek Ulsch<sup>2)</sup> kísérletei is, és ezek arról tanúskodnak, hogy a salétromsavat, kénsavból redukált vassal fejlesztett hidrogénnel, nemcsak elég pontosan, de gyorsan is lehet redukálni. Ulsch 0.5 g. káliumnitráttal végezte kísérleteit; arról kellett tehát meggyőződnöm, hogyha sokkal csekélyebb súlyú káliumnitráttal dolgozom, és az ammoniákat koloriméterrel határozom meg, mekkora pontosságra számíthatok.

Értődik, hogy ügyelnem kellett mind azon hibaforrásokra, melyek a kísérlethez használt anyagoktól származhatnak. A káliumhydroxid nitrit, nitrát és ammóniák tartalma, a redukált vaspor felületén levő nitrogén-oxigén vegyületek, a hidrogénfejlesztéshez használt kénsavban esetlegesen benmaradt nitrogén és oxigéntartalmú vegyületek, de mindezenre a benne található ammóniák, mind állandó hibaforrást szolgáltatnak.

A következő adatokból kitűnik, hogy e testek tisztátalanságai a súly- vagy térfogatossá elemzés eredményeit észrevehetőleg nem módosíthatják, de kolorimetrikus módszernél, főképp nagyobb mennyiségben használva, számításba veendő.

<sup>1)</sup> Tiemann-Gärtner fennebb idézett műve, 205. és köv. lapok.

<sup>2)</sup> Zeitschrift f. analit. chemie, 1891. XXX. s k. évf. 175. l.

## 100 g. kaliumhydroxidban talált

Próba szám.	NO <sub>2</sub> mg.-okban	H <sub>3</sub> N mg.-okban
1.	0.026	0.074
2.	0.032	0.053
3.	0.055	0.103
4.	0.028	0.021
5.	0.318	0.0317

A salétromsavat 15 g. káliumhydroxidban kimutathattam, a kénsavban sem salétromos savat, sem salétromsavat nem találtam.

A kaliumhydroxidban levő nitrit és nitrát nem küszöbölhető ki, ellenben az ammóniákat főzéssel kiűzhetjük; mindig ammóniáktól mentes kaliumhydroxidot használtam. Azt a hibát, melyet a redukált vas nitrogén- és oxigéntartalmú tisztátalanságai, a kénsav ammóniákja, s az ammóniák ledesztillálására szükségelt kaliumhydroxid nitritje és nitrátja okozhatott volna, így állapítottam meg: 50 cm<sup>3</sup> ammóniáktól mentes olyan káliumhydroxidoldatot, melyben 15 g. kaliumhydroxid volt, 3 g. redukált vassal és 80 cm<sup>3</sup> ötször normál kénsavval melegítve állani hagytam, míg a hidrogénfejlődés megszűnt, azután az előbbi töménységű kaliumhydroxidoldatból az elegyhez 40 cm<sup>3</sup>-t öntve, az ammóniákat ledesztilláltam. — Ha csak tiszta kaliumnitrát redukálásáról van szó, az első 50 cm<sup>3</sup> kaliumhydroxidoldatra nincs szükség s akkor a kénsavból is azt a mi a káliumhydroxidot telíti, elhagyhatjuk, minthogy azonban későbbi kísérleteimnél az volt feladatom, hogy 50 cm<sup>3</sup> épen ilyen töménységű kaliumhydroxidoldatban összegyűlt nitrátot határozzak meg, már kezdettől fogva a kaliumnitrát redukálását is ugyanannyi kaliumhydroxid jelenlétében végeztem, hogy a »javítás« értéke is ugyanannyi oldatból többször meg legyen határozva.

A lombikban, melyben a redukálás történt, kétfurati dugó volt. Egyik furaton a lombik fenekéig érő csövön tiszta hidrogént vezethettem be, a másik furaton a gőzve-



zetőcső felfelé emelkedett, majd ismét lefelé görbítve, függőleges hűtő belső csöveként szerepelt. A hűtő csövének vége a redukálás alatt tiszta vízben állott s hogy a felhevített lombik lehűlésekor levegő és víz bele ne juthasson, a lombikon át nemcsak desztilláláskor, hanem a redukálás közben is tiszta hidrogént hajtottam át. Melegítéssel a redukálást annyira lehet siettetni, hogy 45—75 percz alatt már be van fejezve. Mielőtt a kaliumhydroxidoldatot beöntenők, a hidrogénvezetőcsőben foglalt sót a lombikba mossuk s elégséges vízzel felhigítjuk. A hűtőcső végét kétfuratú dugón át 100 cm<sup>3</sup>-es kalibrált szedőlombikkal kötjük össze. A dugó másik furatán a gyűjtőlombik, kétszer derékszögűleg hajlított csövén át, egymással közlekedő Peligot-féle csővel közlekedik. A Peligot-féle csövekben 10—10 cm<sup>3</sup> víz van 1—1 cm<sup>3</sup> normál kénsavval elegyítve. A ledesztillálás lassú hidrogénáramban történjék s akkor végezhető legkevesebb vesztéssel, ha 100 cm<sup>3</sup> ammoniákos víz ledesztillálására legalább 40—50 percz volt szükséges. — Ha a ledesztillálandó ammoniák 0.5 mg.-nál kevesebb, már az első 100 cm<sup>3</sup> ledesztillált vízben benn van összes mennyisége és a Peligot-féle csövekben ammoniák nem található. E »javítás« értékek meghatározása céljából szintén elégséges volt 100 cm<sup>3</sup> vizet ledesztillálni; ennek felét 110 cm<sup>3</sup>-re hígítva, 0.1 mg. H<sub>3</sub>N tartalmú mérőoldattal mérhettem. A meghatározások pontosságát megítélhetjük abból, hogy p. o. az 1-ső próbaszámú kaliumhydroxiddal dolgozva, a »javítás« az

1-ső kísérlet szerint:	0.102 mg.
2-ik » »	0.104 »
3-ik » »	0.106 »
4-ik » »	0.104 »

középértékben = 0.104 mg.

A 2-ik próba számú kaliumhydroxiddal találtam	0.146 mg.-ot.
3-ik » » » »	0.124 »
4-ik » » » »	0.0825 »
5-ik » » » »	0.148 »

Világos, hogy ha ugyanazon kaliumhydroxid oldattal és kénsavval több nap múlva dolgozunk, a megállapított »javítás« értékét ellenőrizni kell.

Miután a »javítás« értékét ismertem, első kísérleteimet  $5 \text{ cm}^3 \frac{1}{10}$  normál kaliumnitrát oldattal végeztem. Előleges kísérletekből meggyőződtem, hogy a ledesztillált ötödik  $110 \text{ cm}^3$  vízben már nincs annyi ammoniák, hogy még kolorimetrikus úton is meghatározható volna, — továbbá hogy a harmadik  $100 \text{ cm}^3$  víz ledesztillálásakor már az első Peligot-féle csőben sincs ammoniák; ennélfogva úgy jártam el, hogy egymásután ledesztilláltam  $400 \text{ cm}^3$  vizet, e közben a Peligot-féle csöveket nem cseréltem ki, hanem a művelet befejezése után azok tartalmát  $100 \text{ cm}^3$ -es lombikba mosva s egy pár csepp kaliumhydroxiddal a kénsavat túltelítve  $100 \text{ cm}^3$ -re hígítottam. A 3 első  $100 \text{ cm}^3$  ammoniakos vizet  $500 \text{ cm}^3$ -re hígítva, ebből  $5 \text{ cm}^3$ -t  $110 \text{ cm}^3$ -re, nemkülönb a 4-ik  $100 \text{ cm}^3$ -t és a Peligot-féle csövek tartalmát is  $110 \text{ cm}^3$ -re kiegészítve s  $1 \text{ cm}^3$  Nessler-féle oldattal elegyítve,  $0.1 \text{ mg. H}_3\text{N}$  tartalmú mérőoldattal mértem.

Az  $500 \text{ cm}^3$ -ben talált összes ammoniák volt =  $7.8200 \text{ mg.}$

A 4-ik  $100 \text{ cm}^3$ -ben » » » » =  $0.0442 \text{ »}$

A Peligot-féle csövekben » » » » =  $0.1740 \text{ »}$

---

Összes ammoniák =  $8.0382 \text{ mg.}$

A »javítás« =  $0.1040 \text{ »}$

---

A kaliumnitrátból redukált ammoniák =  $7.9342 \text{ mg.}$

Több kísérleteimnél mind a  $400 \text{ cm}^3$  ledesztillált vizet együvé öntöttem,  $500 \text{ cm}^3$ -re hígítottam s így végeztem meghatározásaimat. Adataim:

Kísérleti sorszám:	Talált ammoniák mg.-okban:	Számolt ammoniák mg.-ban:	Különbség %-ban:
1.	7.9342	8.505	— 6.71
2.	8.062	»	— 5.21
3.	8.035	»	— 5.52
4.	8.182	»	— 3.79
5.	8.180	»	— 3.82
6.	8.085	»	— 4.94



Ezekből a kísérletekből láthattam, hogy a nitrát redukálása kedvezőbb ugyan, mint a milyennek lúgos közegben Tiemann és Gärtner találták, de a veszteség mégis átlag 5<sup>o</sup>/<sub>o</sub> s ezt a különbséget nem sikerült javítani sem az által, hogy a Peligot-féle csövek számát kettővel szaporítottam, sem az által, hogy 600—700 cm<sup>3</sup> vizet desztilláltam le.

Most  $\frac{1}{100}$ -ad normál kaliumnitrátból 10 cm<sup>3</sup>-t véve végeztem kísérleteket. Kaliumhydroxid vas- és kénsav mennyisége változatlan maradt. Így azt tapasztaltam, hogy már a negyedik 100 cm<sup>3</sup> vízben nincs mérhető ammoniák, s a Peligot-féle csövekben összegyűlt ammoniákat, 0.1 mg. H<sub>3</sub>N tartalmú mérőoldattal közvetetlenül mérhettem. A ledesztillált 300 cm<sup>3</sup> vizet 500 cm<sup>3</sup>-re hígítottam s ebből 25 cm<sup>3</sup>-t 100 cm<sup>3</sup>-re hígítva, készítettem elő a méréshez.

Az eredmények a következő táblázatban vannak összefoglalva:

Kísérleti sorszám:	Talált ammoniák mg.-okban:	Számolt ammoniák mg.-ban:	Különbség <sup>o</sup> / <sub>o</sub> -ban:
1.	1.691	1.701	— 0.58
2.	1.6933	»	— 0.45
3.	1.709	»	+ 0.47
4.	1.699	»	— 0.12
5.	1.688	»	— 0.76
6.	1.721	»	+ 1.18
7.	1.694	»	— 0.41

Ez adatok, két esetet kivéve, melyeknek egyikében már több mint 1<sup>o</sup>/<sub>o</sub>-al találtam több ammoniákat, mint a mennyit kerestem, azt bizonyítják, hogy bár az összes salétromsavat ammoniák alakban nem kapjuk meg, a veszteség az előbbi esetben talált értékeknek tizedére szállott le.

És elég jók voltak azok az eredmények is, melyeket 2 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{100}$ -ad normál kaliumnitrátoldattal találtam. Ekkor a második 100 cm<sup>3</sup> vízben is már az ammoniáknak csak nyomai voltak, s ha elég lassan történt a desztillálás, a Peligot-féle csövekben sem lehetett mérhető ammoniákat

találni. Mindazáltal ledesztilláltam 200 cm<sup>3</sup> vizet s ebből meg a Peligot-féle csövek tartalmából 250 cm<sup>3</sup> oldatot csinálva, ebből 50 cm<sup>2</sup>-t vettem a meghatározásokhoz.

Az eredmények ezek voltak:

Kísérleti sorszám :	Talált am- moniák mg- okban :	Számolt ammoniák mg.-ban :	Különbség ‰-ban :
1.	0.3360	0.3402	— 1.23
2.	0.3382	»	— 0.59
3.	0.3352	»	— 1.46
4.	0.3392	»	— 0.29
5.	0.3380	»	— 0.65
6.	0.3388	»	— 0.41
7.	0.3420	»	+ 0.52

Ezek szerint körülbelül másfél ‰ legnagyobb veszteséggel csekély mennyiségű nitrátot is lehet redukálni. Jobb eredményeket kívánni lehet, de elérni bajosan s ép ezért addig, a míg ilyen csekély salétromsav mennyiségi meghatározására jobb módszer nincs, ezt alkalmazhatónak véltem.

A kénsavból redukált vassal fejlesztett hidrogén kedvező hatását Ulsch a ferrosulphat redukáló sajátosságában keresi. A salétromsavat, miként ismeretes — a ferrosulphat is redukálja, nitrogénbioxid képződik, s hihetőleg éppen ekkor támadja meg legerősebben a felszabadulás pillanatában levő hidrogén. Főlösképes vas a kémhatásnak nem válik kárára, sőt sok vasoxid tartalmú redukált vasból czélszerűnek mutatkozott 5—6 gr.-ot venni. — Az ammoniák ledesztillálására használt kaliumhydroxid nitrit és nitrát-tartalma a »javítás« értékének növeléséhez szintén hozzájárulhat, minthogy a ferrosulphat is, miként ismeretes, lúgos közegben redukál. Két kísérletből számbeli adatot is idézhetek. 5 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$  normál kaliumnitrátot redukálván, a ledesztillálásra használt kaliumhydroxid oldathoz 5 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$  normál kaliumnitrátot is öntöttem. E két esetben 8.505 mg. ammoniáknál nem kevesebbet, hanem többet kaptam, még pedig egy esetben 0.1905, másik esetben 0.169 mg.-mal. 20—22‰



többség elég arra, hogy kísérleti hibának ne tekintsük, hanem a ferrohidroxid bomlásakor felszabaduló hidrogén redukáló hatásának tulajdonítsuk.

Természetes, hogy ugyanolyan módon, miként a nitrát, redukálható a nitrit is, és megfelelő hígítás mellett csekély mennyiségű nitritből sav hatására semmi sem vész el. Sőt töményebb nitrit oldattal is czélt érhetünk, ha megfordítva a redukáló elegybe csepegtetjük. A salétromossavnak ez a kiváló sajátsága lehetővé teszi, hogy csekély mennyiségű nitritet és nitrátot egymás mellett mennyiségileg meghatározzunk. Ugyanis egy részletből a Griess-féle kémszerrel meghatározzuk a salétromossavat, más részletet ammoniákká redukálunk s meghatározzuk a nitritből és nitrátból képződött ammoniákat; az összes ammoniából leszámítva azt a mi a nitritre esik, a maradék lesz a nitrátból redukált ammoniák. Minthogy a titrálással előállított salétromossav-oldat redukálása alkalmával mindig több ammoniákat találtam, mint a mennyit számítás szerint kapnom kellett volna, következtethettem, hogy a többség a nitritben foglalt nitráttól származik; ennél fogva a redukáláskor kapott összes ammoniából nemcsak a nitritnek, hanem a nitritoldatban levő nitrátnak megfelelő ammoniákat is levontam. Ez az ammoniák meglehetősen nagyértékű volt, mert 0.2 mg. salétromossav-maradékot tartalmazó oldatból négy kísérlet középértéke gyanánt 0.0023 mg.-nak adódott ki. — Vizsgálataimat következőleg végeztem: 20 cm<sup>3</sup> olyan kaliumnitrit-oldatot, melyben 0.2 mg. salétromossav volt s 2 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{100}$  normálkaliumnitrát-oldatot a fentebb leírt módon redukáltam, 200 cm<sup>3</sup> vizet desztilláltam le, egy kísérlethez 50 cm<sup>3</sup> vizet használtam s 0.1 mg. H<sub>3</sub>N-tartalmú mérőoldattal mértem. — Az eredmények tökéletesen kielégítettek. A salétromossav meghatározása végett szintén 20 cm<sup>3</sup> 0.2 mg. salétromossav tartalmú oldatot mértem le, ezt 200 cm<sup>3</sup>-re hígítottam s 25 cm<sup>3</sup>-t készítettem el meghatározásra. Mérőoldatul 0.05 mg. salétromossavval készített azo-festék szolgált. — A következő táblázatból ítélhetjük meg az eljárás helyességét.

A kísérlet száma	Lemért NO <sub>2</sub> mg.-ban	Talált NO <sub>2</sub> mg.-ban	Különb-ség %-ok-ban	Lemért NO <sub>3</sub> mg.-ban	Talált NO <sub>3</sub> mg.-ban	Különb-ség %-ok-ban
1.	0.2	0.1998	— 0.10	1.2378	1.2356	— 0.17
2.	0.2	0.2012	+ 0.6	1.2378	1.2272	— 0.67
3.	0.2	0.2004	+ 0.12	1.2378	1.2319	— 0.47
4.	0.2	0.1992	— 0.40	1.2378	1.2316	— 0.50

Van e módszernek egy gyenge oldala s ez az, hogy ha a redukált vas nem tiszta, az érték mondhatni mindig kockázttal telt. Chémiaiilag tiszta redukált vasat kereskedésben találni alig lehet. A legtöbb készítmény kénsavval leöntve nemcsak hidrogént, de hydrogensulphidot, phosphorhydrogént s szénhydrogéneket fejleszt. A hydrogénsulphid az ammoniak ledestillálásakor nem desztillál át, ellenben a phosphorhydrogén és szénhydrogének átdestillálnak s a Nessler-féle kémszer hatását zavarják. A kezdetben teljesen átlátszó oldat 5—10' múlva zavaros s ennél fogva szín-összehasonlításra merőben alkalmatlan lesz. — E kellemetlenség ellen védekezhetünk olyképen, hogy a redukált oldatról, mielőtt kaliumhydroxiddal elegyítenők, 200—300 cm<sup>3</sup> vizet ledestillálunk, ha ezt tenni elmulasztjuk, úgy segíthetünk a bajon, ha a ledestillált vizet kevés kénsavval megsavanyítva s vízzel hígítva, a kémhatást zavaró gázoktól  $\frac{2}{3}$  rész víz ledestillálása által megszabadítjuk s most fölösleges ammoniaktól mentes kaliumhydroxiddal elegyítve ismét ledestilláljuk. E kétszeres desztillálással nagyon csekély veszteség elkerülhetetlen, de legalább a kísérlet értékesíthető.

#### 4. A nitrogéntartalmú égéstermékek összegyűjtése és meghatározása.

Levegőn égő testek és a nitrogéntartalmú égéstermékek súlya között keresvén összefüggést, vizsgálataimat gázok közül világító gázra, hidrogénre és szénoxidra, szilárdhalmaz



állapotú testek közül faszénre és koksra terjesztettem ki. A kösznet azért mellőztem, mert ennek hevítésekor, mielőtt még égne, sokkal több ammoniák fejlődik, mint a faszén vagy koks hevítésekor s egyelőre az égés előtt keletkező nitrogéntartalmú bomlástermékekkel foglalkozni nem akartam.

Az égéstermékeket két egymástól függetlenül összegyűjtött részletről határoztam meg: egyikből ammoniákat, másiktól salétromos savat és salétromsavat.

A gázokat 34 mm. széles, 320 mm. magas függőlegesen állított hidegvízzel lehűtött üvegcső alatt égettem el.<sup>1)</sup> Hogy a világító gáz és hidrogén elégekor képződő vizet is megvizsgálhassam, az a cső alól 100 mm. átmérőjű gömbbe volt felfúva s ebből befelé szívással elég mély karimát csináltattam, hogy a víz benne összegyűlhessen. A behorpasztott fenék le levén repesztve, a lángot e gömbbe fel- s le lehetett mozgatni, addig, a míg a láng állandónak maradt.

A karimára forrasztott üvegcsővön az összegyűlt, valamint a cső falának lemosására használt vizet le lehetett bocsátani. E cső felső vége derékszögűleg meg volt hajtva, tekévé kiszélesítve s ezentúl köszörült véggel kapcsolhattam össze az elnyelő készülékkel. A gázok platinavégű csővön áramlottak ki s a láng magassága 1—2 cm. volt.

Az égéstermékeket az elnyelő oldatokon elég gyorsan szívattam át. Veszteség leginkább az által történhetett, hogy a lángra borult csőből az égéstermékekkel elegyedett levegő visszafelé csaphatott; a szívóedényekben sokszor találtam mennyiségileg is meghatározható égéstermékeket, különösen ha sokáig tartott a kísérlet, de legtöbbször a minőség kimutatása is alig sikerült. Egészen természetes, hogy rendkívül nagy higitással a gázok elnyelése tökéletes nem lehet. A szívóedényekben összegyűlt levegőnek megvizsgálásából az derült ki, hogy az elnyelő folyadékon át a meghatározandó alkatrészből a legkedvezőtlenebb esetben sem távozott el több, mint 3—4%.

A faszenet és a koksot porcellán vagy platinacső-  
nakban részint 120°-on, részint 380° és 590—600°-on hidro-

<sup>1)</sup> Készülékeimet a dr. Kiss Károly úr vezetése alatt álló üvegtechnikai intézetből szereztem be.

génáramban kihevítve, nehezen olvadó üvegcsőben égettem el. Az égéstermékeket az elnyelőkészüléken nyomás- és szívással hajthattam át. Az elégetésre szánt levegő apró buborékokban, 1—1 méter hosszú Pettenkofer-féle csőbe öntött ötször normál kénsavon, azután 30%-os kaliumhydroxidoldaton s végre egy nagyobbfajtajú Glaser-féle szárítón hatolt át.

Első elnyelető készülékem részei voltak: 2 drb 80 cm<sup>3</sup> hosszú Pettenkofer-féle cső, egymástól egy nagyobb Winkler-féle csővel elválasztva, s végül ismét két nagyobb Winkler-féle cső. Ezekből az utolsó ellenőrzésül szolgált. Ez nem bizonyult czélszerűnek. Belé sok elnyelőfolyadék kellett, az oldatok összegyűjtése nagy vigyázatot követelt s benne az elnyeletés is tökéletlen volt. Megfelelőbb volt az a készülékem, mely kilencz nagyobb, egymással köszörüléssel összekötött Winkler-féle csőből állott. E W.-féle csövek úgy voltak készítve, hogy a gáz mennél kisebb nyíláson ömöljék az elnyelő-oldatba.

Ammoniak elnyeletésére normál kénsavból minden csőbe 25 cm<sup>3</sup>-t öntöttem. Nyolcz cső tartalmát összeöntöttem és ugyanezzel az oldattal mindenik csövet még kiöblögettem, a kilencedik cső az elnyeletés jóságának megítélésére szolgált. Ha benne nem volt mennyiségileg meghatározható ammoniak, a szívóedény levegőjének vizsgálata is fölösleges munka lett volna, és tényleg legtöbbször az ammoniaknak csak nyomát találtam, sokszor még azt sem. Az ammoniakot 100 cm<sup>3</sup> kénsavból 25 cm<sup>3</sup> ötször normál, ammoniaktól mentes kaliumhydroxiddal desztilláltam le, szemmeltartva mind azokat az eljárási szabályokat, melyeket az előbbi szakaszban megismertettem.

A kénsav ammoniak tartalma miatt »javítást« kellett alkalmazni. Különböző időben hígított 100 cm<sup>3</sup> normálkénsavban az ammoniak 0.058, 0.068, 0.064, 0.053 mg. volt; elég nagy értékek, hogy a számításból ki ne maradjanak.

A nitrogén oxidációi termékének elnyeletése céljából 8 Winkler-féle csőbe 25—25 cm<sup>3</sup> tömény kaliumhydroxid-oldatot (100 cm<sup>3</sup> oldatban 30 g. kaliumhydroxid) öntöttem; a 9-ik csőben 20 cm<sup>3</sup> Griess-féle kémszer volt. Néha a Griess-féle kémszer alig változott, máskor erősen megszí-



neződött s alkalmas volt arra, hogy a benne átalakult salétromossavat meg lehessen határozni. Ilyenkor a szívóedények levegő tartalmára is tekintettel kellett lenni. A nyolcz Winkler-féle csőből a kaliumhydroxidot is összeöntöttem, ezzel az eleggyel mindenik csövet kiöblögettem s most 50 cm<sup>3</sup>-ből a salétromossavat, 50-ből a salétromossavból és salétromsavból redukált ammoniákat határoztam meg.

$A = A' - (A'' + A''')$  egyenlet adja a salétromsav-maradékból képződött ammoniákat, ha  $A'$  az összes  $A''$  a salétrom-savmaradékból képződött és  $A'''$  »javítás«-nak megfelelő ammoniákat jelenti.

A hidrogén elégésekor képződött vízben talált salétromossav és salétromsav számbavehetően növelte az égéstermékben foglalt oxidált nitrogénnek súlyát, ellenben a világítógáz elégésekor összegyűjtött vízben a salétromossav és salétromsav megmérhetetlen kevés volt; miután e vízben kénsavat lehet-e kimutatni, valószínű, hogy a világítógáz égéstermékei között levő szénbioxid emésztette föl a nitrogén magasabb oxidját.

A gázok elégetése 1—2 órát tartott; nem ennyi, de ötször ennyi idő alatt sem kapunk a levegőben foglalt nitrátok és nitrátok hatása következtében figyelembevehető kénhatást. A faszén és a kokszt elégetése azonban néha 8—12 órát tartott, ennél fogva ezek nitrogéntartalmú égéstermékeinek meghatározásakor egy újabb »javításra« volt szükség: meg kellett t. i. azt állapítani, hogy ha tiszta levegő körülbelül 900°-ra hevített csövön hatol keresztül, a nitrogénből a levegő oxigénje rovására mennyi oxidációs termék képződik. E kísérleteket először úgy végeztem, hogy csak izzó, üres üvegcsövön hajtottam át a levegőt, azután a csőben, csónakon faszén, vagy kokszt hamuja is volt. A kísérlet 10—10 órát tartott. A cső éppen akkora felületen izzott mint akkor, mikor benne a szenet égettem el. Első esetben tíz óra múlva három kísérlet középértéke szerint 0.00095 mg. salétromossavat találtam, miből az első Winkler-féle csőre 0.0007 mg. esett. Minthogy ez a salétromossav-mennyiség a meghatározás határához nagyon közel van, a megfelelő salétromsavat nem is határoztam meg, mert ekkora hibák-

nál sokkal nagyobbakat okozhat az elnyeletés tökéletlensége. A második esetben, tehát akkor, ha a levegő izzásig hevített hamu felett vonúlt el, tíz óra múlva a következő salétromossav és salétromsav-mennyiségeket állapíthattam meg:

A kísérletek sorszáma	NO <sub>2</sub> mg.-okban	NO <sub>3</sub> mg.-okban
1.	0.0081	0.0083
2.	0.0086	0.0084
3.	0.0086	0.00869
Középértékben : 0.00843		0.0086

Egyenértéksúlyban a salétromsav 0.3-al haladja túl a salétromossavét. Ha ezt kísérleti hibának tekintjük, azt állíthatnók, hogy a nitrogén nitrogénbioxiddá oxidálódik, mi a levegő oxigénjének rovására peroxiddá alakul s ez változik át felerészben salétromossavvá, felerészben salétromsavvá; e felfogást azonban, mint később látni fogjuk, többi kísérleteimmel igazolni nem sikerült. — Az előbb közölt kísérletekből azt láttam, hogy mindaddig, a míg a faszén és koksx elégetésekor képződő nitrogéntartalmú oxidációi termékeket ilyen módon határozom meg, nem közönyös, hogy az elégetés mennyi ideig tart. Ha a kísérlet 10 óráig tart, az izzó csővel érintkező levegőből összesen 0.00465 mg. nitrogén oxidálódik. Ha fölteszszük, hogy attól a pillanattól kezdve, midőn a cső izzó lett, az oxidált nitrogén mennyisége az idővel arányosan nő, akkor világos, hogy ha az elégetés  $t$  ideig tart, és ez alatt az idő alatt  $N$ mg. nitrogén-oxidációi termék képződik, a faszén vagy a koksx égésétől függő oxidált nitrogén  $N - t \cdot 0.000465$  mg. fog lenni. — A »javítás« értékét jól egybevágó kísérletekből állapítottam meg s az alább közölt adatokból kitűnik, hogy a »javítás« leszámítása után fenmaradó érték többször meghaladja a »javítás«-ét, mindazáltal a faszénnel és kokszzsal végzett kísérletek eredményének kevesebb becset tulajdonítok, mint



azoknak, melyeket gázokkal végeztem, melyeknél az idegen hőforrás módosító hatása teljesen ki van zárva.

Kifogásolni lehet azt is, hogy a faszén és a kokszt elégetése alkalmával talált ammoniák a levegő nitrogénjéből és a faszén, illetőleg kokszt hidrogénjéből keletkezett, mert hisz a faszénben és koksztban volt annyi nitrogén, a mennyi még több ammoniákat is létesíthetett volna s így elképzelhetjük, hogy ez az ammoniák tulajdonképen véve a magas hőmérsékletre hevített faszén illetőleg kokszt bomlásterméke. Azonban ez a kifogás a dolog lényegén, t. i. hogy a faszén vagy kokszt levegőn égésekor ammoniák is képződik, semmit sem változtat, a hidrogén és a világító gáz elégetésekor képződött ammoniák pedig határozottan a levegő nitrogénjének rovására keletkezik.

Egy esetben a Winkler-féle csövekben foglalt kaliumhydroxidokat nem öntöttem össze, hanem mindenikben külön határoztam meg a salétromossavat, hogy az elnyeletés lefo-lyását ismerhessem meg. A következő érdekes viszonyok adódtak ki:

NO <sub>2</sub> mg.-okban : Az egésznek hány % -a :		
1-ső csőben	0'00272	32'50
2-ik »	0'00133	15'89
3-ik »	0'00088	10'52
4-ik »	0'00088	10'52
5-ik »	0'00074	8'84
6-ik »	0'00074	8'84
7-ik »	0'00056	6'68
8-ik »	0'00052	6'21
Összesen :	0'00837	100'00.

A 9-ik csőben egyetlen egyszer sem volt színeződés. Az első csőben volt az egésznek 32'5%, a 2-ikban közelítőleg ennek fele; most páronként egyenlő salétromossavat tüntetnek fel, még pedig a 3—4-ben  $\frac{1}{3}$ -ada, az 5—6-ban  $\frac{1}{4}$ -ede, a 7—8-ban  $\frac{1}{5}$ -re annak, a mi az első csőben volt. Az itt észlelhető töményszerűség érdemes lesz behatóbb vizsgálatra.

Kísérleteim eredményei a következő táblázatokban vannak összefoglalva :

1. Világító gáz elégésekor képződött nitrogén-tartalmu oxidációs termékek.

A kísérlet sorszáma	Elégett gáz normál térfogata cm <sup>3</sup> -ekben	A kísérlet tartama	NO <sub>2</sub> mg.-okban	NO <sub>3</sub> mg.-ban	1 m <sup>3</sup> elégésekor képződik		
					NO <sub>2</sub> g.-okban	NO <sub>3</sub> g.-okban	Oxidált nitrogén g.-okban
1.	8668	1 <sup>h</sup> 40'	0.1989	1.1858	0.0229	0.1368	0.0380
2.	8557	2 <sup>h</sup> 50'	0.1763	1.2120	0.0206	0.1416	0.0384
3.	8690	2 <sup>h</sup> 20'	0.1827	1.3602	0.0210	0.1565	0.0418
4.	8601	2 <sup>h</sup> 15'	0.1722	1.3662	0.0202	0.1588	0.0420
Középértékben :					0.0212	0.1484	0.0401

2. Világító gáz elégésekor képződött ammóniák :

A kísérlet sorszáma	Elégett gáz normál térfogata cm <sup>3</sup> -ekben	A kísérlet tartama	H <sub>3</sub> N mg.-okban	1 cm <sup>3</sup> elégésekor	
				H <sub>3</sub> N g.-okban	az ammóniákban nitrogén g.-okban
1.	8492	1 <sup>h</sup> 40'	0.023	0.0027	0.00220
2.	8631	1 <sup>h</sup> 53'	0.021	0.0025	0.00206
3.	8595	2 <sup>h</sup>	0.050	0.00639	0.00526 <sup>1)</sup>
4.	8887	2 <sup>h</sup> 8'	0.0212	0.0024	0.00196
5.	8945	2 <sup>h</sup>	0.0263	0.0026	0.00216
Középértékben :				0.0033	0.002728

3. Hidrogén elégésekor képződő nitrogén-tartalmu oxidációs termékek.

A kísérlet sorszáma	Elégett gáz normál térfogata cm <sup>3</sup> -ekben	A kísérlet tartama	NO <sub>2</sub> mg.-okban	NO <sub>3</sub> mg.-okban	1 m <sup>3</sup> elégésekor		
					NO <sub>2</sub> g.-okban	NO <sub>3</sub> g.-okban	Oxidált nitrogén g.-okban
1.	8810	1 <sup>h</sup>	0.2023	0.9449	0.0230	0.1072	0.0313
2.	8599	— 57'	0.1980	0.8205	0.0230	0.0954	0.0284
3.	8605	— 49'	0.01726	0.8443	0.0201	0.0981	0.0283
4.	8837	1 <sup>h</sup>	0.20335	0.9551	0.0201	0.1080	0.0315
Középértékben :					0.0215	0.1022	0.0299



4. *Hydrogén elégésekor képződött ammoniák :*

A kísérlet sorszáma	Elégett gáz normál térfogata cm <sup>3</sup> -ban	A kísérlet tartama	H <sub>3</sub> N mg.-okban	1 m <sup>3</sup> elégésekor	
				H <sub>3</sub> N g.-okban	az ammoniákban nitrogén g.-okban
1.	8699	50'	0.0314	0.0036	0.0030
2.	8650	1 <sup>h</sup> 8'	0.0192	0.0022	0.0018
3.	8788	1 <sup>h</sup> 20'	0.0174	0.0020	0.0016
4.	8873	1 <sup>h</sup>	0.0220	0.0025	0.0020
Középértékben :				0.0026	0.0021

5. *Szénoxid elégésekor képződött nitrogén tartalmu oxidációs termékek :*

A kísérlet sorszáma	Elégett gáz normál térfogata cm <sup>3</sup> -ekben	A kísérlet tartama	NO <sub>2</sub> mg.-okban	NO <sub>2</sub> mg.-ban	1 m <sup>3</sup> elégésekor		
					NO <sub>2</sub> g.-okban	NO <sub>3</sub> g.-okban	Oxidált nitrogén g.-okban
1.	7891	2 <sup>h</sup> 13'	0.3277	0.0687	0.0418	0.0087	0.0141
2.	6386	54'	0.2655	0.0363	0.0416	0.0056	0.0128
3.	6256	1 <sup>h</sup>	0.2515	0.0415	0.0402	0.0066	0.0138
4.	4962	40'	0.2660	0.0640	0.0536	0.0129	0.0193
5.	6690	1 <sup>h</sup> 5'	0.4120	0.1489	0.0616	0.0222	0.0238
6.	8193	1 <sup>h</sup> 12'	0.4995	0.3578	0.0610	0.0437	0.0285
Középértékben :					0.0500	0.0166	0.0187

## 120° C-on számított faszén elégésekor képződött nitrogén tartalmu oxidációs termékek :

A kísérlet sorszáma	Elégett faszén súlya	Az elégetés időtartama	NO <sub>2</sub> mg.-okban	NO <sub>3</sub> mg.-okban	1 kg elégésekor		
					NO <sub>2</sub> g.-okban	NO <sub>3</sub> g.-okban	Oxidált nitrogén g.-okban
1.	0.8862	12 <sup>h</sup>	0.1336	0.1868	0.1507	0.2108	0.0936
2.	1.0502	11 <sup>h</sup> 50'	0.1046	0.4446	0.0996	0.4233	0.1262
3.	0.6218	10 <sup>h</sup> 45'	0.0872	0.3095	0.1401	0.4978	0.1554
4.	0.8047	3 <sup>h</sup>	0.0225	0.2289	0.0280	0.2844	0.0728
5.	0.7985	6	0.06451	0.7004	0.0833	0.8771	0.2239
6.	0.7348	11 <sup>h</sup> 15'	0.0701	0.3243	0.0942	0.4409	0.1285
7.	0.9073	10 <sup>h</sup> 45'	0.1135	0.2380	0.1254	0.2623	0.0976
8.	0.9265	10 <sup>h</sup>	0.0649	0.2921	0.0700	0.3152	0.0927
9.	0.7966	11 <sup>h</sup>	0.1327	0.2088	0.1667	0.2621	0.1102
10.	0.7577	7 <sup>h</sup>	0.09635	0.1954	0.1272	0.2579	0.0892
Középértékben :					0.1085	0.3832	0.1190

M. T. AK. ÉRT. A TERMÉSZETTUD. KÖRÉBŐL. 1893. XXIII. K. 1. SZ. 3

120° C-on szárított faszén elégekor képződött ammoniák :

A kísérlet sorszáma	Elégett faszén sulya	Az elégetés időtartama	H <sup>3</sup> N mg.-okban	1 kg elégekor	
				H <sup>3</sup> N g.-okban	az ammoniákban foglalt nitrogén g.-okban
1.	0.7657	4 <sup>h</sup>	0.427	0.5563	0.4582
2.	0.9278	8 <sup>h</sup> 15	0.763	0.8220	0.6752
3.	0.8764	7 <sup>h</sup> 15	0.789	0.9002	0.7417
4.	0.5180	5 <sup>h</sup> 30	0.451	0.8710	0.7174
Középértékben :				0.7874	0.6481

Két óráig körülbelül 600°-on izzított faszén elégekor képződött nitrogén tartalmu oxidációs termékek :

A kísérlet sorszáma	Elégett faszén sulya	Az elégetés időtartama	NO <sub>2</sub> mg.-okban	NO <sub>3</sub> mg.-okban	1 kg elégekor		
					NO <sub>2</sub> g.-okban	NO <sub>3</sub> g.-okban	Oxidált nitrogén g.-okban
1.	0.6321	5 <sup>h</sup> 30'	0.0621	0.4120	0.0951	0.6518	0.1765
2.	0.7208	6 <sup>h</sup> 10'	0.1173	0.1120	0.2250	0.1554	0.0427
3.	0.4196	3 <sup>h</sup> 5'	0.0939	0.2392	0.2238	0.5701	0.1973
4.	1.0018	8 <sup>h</sup> 30'	0.1014	0.3271	0.0918	0.2969	0.0952
Középérték :					0.1589	0.4186	0.1279

Két órán át körülbelül 600° C-on izzított faszén elégekor képződött ammoniák :

A kísérlet sorszáma	Elégett faszén sulya g.-okban	A kísérlet időtartama	H <sup>3</sup> N mg.-okban	1 kg elégekor	
				H <sup>3</sup> N g.-okban	az ammoniák nitrogénje g.-okban
1.	0.6613	8 <sup>h</sup>	0.3280	0.4960	0.4085
2.	0.5903	8 <sup>h</sup>	0.3460	0.5861	0.4827
3.	0.8042	5 <sup>h</sup> 45'	0.2250	0.2797	0.2304
4.	0.7078	6 <sup>h</sup> 45'	0.430	0.6075	0.5035
5.	0.7417	9 <sup>h</sup>	0.210	0.2831	0.2331
6.	0.4541	8 <sup>h</sup>	0.4541	0.4239	0.3491
Középértékben :				0.4461	0.3679



*Két órán át körülbelül 900° C-on izzított faszén elégésekor képződött ammoniák :*

A kísérlet sorszáma	Elégett faszén sulya g.-okban	A kísérlet időtartama	H <sub>2</sub> N mg.-okban	1 kg elégésekor	
				H <sub>2</sub> N g.-okban	az ammoniák nitrogénje g.-oknak
1.	0.8079	11 <sup>h</sup> 11'	0.035	0.0433	0.0357
2.	0.9942	13 <sup>h</sup>	0.01225	0.0123	0.0101
Középértékben :				0.0278	0.0229

*Két órán át körülbelül 600° C-on izzított kokszt elégésekor képződött nitrogén-oxidációs termékek :*

A kísérlet sorszáma	Elégett kokszt sulya g.-okban	Az elégés időtartama	NO <sub>2</sub> mg.-okban	NO <sub>3</sub> mg.-okban	1 kg elégésekor		
					NO <sub>2</sub> g.-okban	NO <sub>3</sub> g.-okban	Oxidált nitrogén g.-okban
1.	1.0066	6 <sup>h</sup> 45'	0.0211	0.4463	0.0210	0.4433	0.1067
2.	0.6759	6 <sup>h</sup> 55'	0.1892	0.8183	0.2799	0.2110	0.3595
3.	1.1470	10 <sup>h</sup>	0.0455	0.2974	0.0397	0.2593	0.0708
4.	1.2582	10 <sup>h</sup>	0.1292	0.7348	0.1082	0.5841	0.1652
Középértékben :					0.1122	0.6244	0.1756

*Két órán át körülbelül 600° C-on izzított kokszt elégésekor képződött ammoniák :*

A kísérlet sorszáma	Elégett kokszt sulya g.-okban	Az elégés időtartama	HN <sub>3</sub> mg.-okban	1 kg elégésekor	
				H <sub>2</sub> N g.-okban	az ammoniák nitrogénje g.-okban
1.	1.1910	9 <sup>h</sup>	0.105	0.0882	0.0726
2.	1.1117	9 <sup>h</sup>	0.245	0.2204	0.1815
3.	1.0472	8 <sup>h</sup> 37'	0.169	0.1613	0.1328
Középértékben :				0.1566	0.1289

*Összehasonlítás végett egymás mellé állított nitrogén-tartalmu égéstermékek és a bennök foglalt nitrogén grammokban :*

1. ha a következő gázokból egy köbméter ég el :

	NO <sub>2</sub>	NO <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> N	az oxidációi	az	Összes
				termékek	ammoniak	
nitrogénje						
Világító gáz ...	0.0212	0.1484	0.0033	0.0401	0.0027	0.0428
Hidrogén ... ..	0.0215	0.1022	0.0026	0.0299	0.0021	0.0320
Szénoxid ... ..	0.0500	0.0166	—	0.0184	—	0.0184

2. ha ugyanazon gázokból egy kilogramm ég el :

	NO <sub>2</sub>	NO <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> N	az oxidációi termékek	az ammoniak	Összes nitrogén
				nitrogénje		
Világító gáz ...	0.0408	0.2854	0.0063	0.0771	0.0052	0.0823
Hidrogén ... ..	0.2403	1.1411	0.0287	0.3286	0.0236	0.3522
Szénoxid ... ..	0.0399	0.0132	—	0.0147	—	0.0147

3. ha egy kilogramm faszén vagy koksiz ég el :

	NO <sub>2</sub>	NO <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> N	az oxidációi termékek	az ammoniak	Összes nitrogén
				nitrogénje		
120° szárított faszén	0.1085	0.3832	0.7874	0.119	0.6481	0.7671
2 óráig 600°-on izzított faszén	0.1589	0.4186	0.4461	0.1279	0.3679	0.4958
2 óráig 900°-on izzított faszén	—	—	0.0278	—	0.0229	0.0229
2 óráig 600°-on izzított koks	0.1122	0.6244	0.1566	0.1756	0.1289	0.3045

4. a nitrogén tartalmu égéstermékek egyenértékei :

	Miféle test égett el levegőn ?	NO <sub>2</sub>	NO <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> N
		az egyérték számok viszonya :		
1.	Világító gáz ... ..	2.4	12.4	1
2.	Hidrogén ... ..	3.1	10.9	1
3.	Szénoxid ... ..	4.1	1	—
4.	120°-on izzított faszén ... ..	1	2.6	19.61
5.	600°-on izzított faszén ... ..	1	1.95	7.58
6.	600°-on izzított koksiz ... ..	1	4.1	3.77



Ezekből az adatokból következik:

1. hogy ha levegőn egyenlő térfogatú világítógáz és hidrogén ég el, közelítőleg egyenlő súlyú nitrogén alakul át ammoniákká;

2. hogy ha egyenlő térfogatú világítógáz vagy hidrogén ég el, salétromossav-alakban is közelítőleg egyensúlyú nitrogén található, ha azonban szénoxid ég el, akkor csaknem harmadfél-szer több nitrogént találunk salétromossav-alakban, mint az előbbi esetekben;

3. hogyha e gázokból egy kg. ég el, mind ammoniák mind salétromos- és salétromsav-alakban legtöbb nitrogént találunk a hidrogén égéstermékei között, negyedrészt annyit, ha világítógáz és körülbelül huszadrész annyit, ha szén-oxid ég el;

4. hogyha faszén ég el levegőn, akár csak száraz, akár kiizzított volt a szén, a salétromossavban és salétromsavban foglalt nitrogén közelítőleg egyenlő: valószínűleg ugyanakkora súlyú koksz elégeésekor sem jelentékenyen több nitrogén oxidálódik s a különbséget inkább csak kísérleti hibának tudhatjuk be;

5. hogy az az ammoniák, a mely a faszén és koksz égése alkalmával keletkezik, e szenek bomlási termékeként jelenik, különben alig érthető, hogy a faszén izzításának foka szerint miért változik a képződött ammoniák súlya;

6. hogy ha e gázok közül világítógáz és hidrogén ég el, a savak egyenértéksúlyának összege 15, illetőleg 14-szer nagyobb, mint az ammoniák egyenértékének száma, hogy a 600°-on izzított koksz égéstermékei közül is a savak egyenértékének száma meghaladja az ammoniákét, ellenben a 120°-on számított és 600°-on izzított faszén elégeésekor az ammoniák egyenértékeinek száma nagyobb, és végre:

7. hogy minden esetben a salétromsav egyenértékeinek száma meghaladja a salétromossav egyenértékeinek számát, csak a szénoxiddal végzett kísérletek bizonyítanak ellenkezőt.

Abból a tényből, hogy ugyanazon súlyú világítógáz, hidrogén és szénoxid elégeésekor legtöbb nitrogén akkor oxidálódik, mikor hidrogén ég el, azt következtethetjük, hogy e termékek keletkezése egyéb tényezőkön kívül függ az égés-

hőmérséklettől, még pedig ha közülök kisebb égés-hőmérsékletű gáz ég el, több nitrogén oxidálódik. A szénoxid égés-hőmérséklete legnagyobb <sup>1)</sup> (3040°, ha levegőn ég) legkevesebb oxidációi termék képződik; legkisebb égéshőmérséklete van a világítógáznak (2400°) ennek elégekor kellene legtöbb nitrogénnek oxidálódni, minthogy azonban a világítógáz kéntartalmú, a képződött kénbioxid redukálja a salétromossavat és salétromsavat. Fentebb már említettem, hogy a világító-gázból képződött vízben meghatározható nitrogén oxidációi termék nem volt, de annál jellemzőbb kémhatást adott kénsavra. Úgy látszik, ammoniákból akkor képződik több, midőn az égés-hőmérséklet nagyobb, s ezért találunk több ammoniákat a hidrogén, mint a világítógáz elégekor.

Minthogy a faszén és kokszt elégetése idegen hőforrás rovására történt, ámbár a kokszegés hőmérséklete 2400° kisebb mint a faszéné, 2500°, merészség volna azt állítani, hogy a kokszt elégekor talált nagyobb mennyiségű oxidált nitrogén a kokszt kisebb égés-hőmérséklettől feltételeződik.

Még megfektendő kérdésként áll előttem, hogy a nitrogén mivé oxidálódik akkor, ha szénoxid ég el levegőn, ha ha csak azt nem állítom, hogy ebben az egyetlen esetben — valószínűleg a nagyobb égéshőmérséklettől támogatva — nitrogénoxidon kívül nitrogéntrioxid is képződik. Mert a legtöbb eset fényesen bizonyítja, hogy nitrogénoxid keletkezik, mely oxigén rovására peroxiddá alakulván, kisebb részében salétromossavvá — nagyobb részében úgy, a mint kell is, salétromsavvá alakul, de a szénoxid elégekor négy egyenértékű salétromossavval szemben, csak egy egyenértékű salétromsav áll.

### 5. Végkövetkeztetések.

Minthogy az égéstermékek összegyűjtése jelentékeny veszteséggel jár, az ammoniák vagy oxidált alakba jutott nitrogént jóformán csak durva megközelítéssel határozhatjuk meg, mindazáltal ezek az adatok még így is alkalmasok

<sup>1)</sup> Dr. Alex. Naumann. Leln- und Handbuch der Thermochemie, 1882. 542. l.



arra, hogy égés útján a levegőbe kerülő s a növényzet táplálására alkalmas nitrogéntartalmú termékek mennyiségéről egy újabb alapon alkossunk fogalmat magunknak. Kétségtelen, hogy számításaim akkor volnának kifogástalanok, ha földünkön a fűtőszert fa és kokszt volna, ha a fa, kőszén, turfa elégetése közben, főképp az égés azon szakában, melyben száraz desztillációtermékek képződnek, több ammoniák nem képződne, mint a mennyit én találtam; ha szilárd halmozállapotban fűtőszereink nem fejlesztenének gázokat és gőzöket, melyek elégéskor más súlyú nitrogént juttatnak oxidált állapotba, más súlyú ammoniákat létesítenek, mint ha a fűtőszert csak izzó: de ezek az ellenvetések bármennyire nyomósak, akkor a mikor csak közelítő számításról van szó, jelentőségükből sokat veszítenek.

Nem tekintve, hogy fát, turfát s egyéb mesterséges fűtőszert is égetnek, fogadjuk el, hogy az eltüzelt fűtőszert évenként nem több, mint a mennyi 1887-ben az egész föld kőszén termelése volt, azaz: 3900 millió métermázsa; és tegyük fel, hogy e kőszén elégésekor csak annyi nitrogén jut a levegőbe ammoniák és oxidációi termék alakjában, mint mikor 120°-on szárított faszén ég el: akkor, miután 1 kg. 120°-on szárított faszénre 0'7671 nitrogén esik, az a nitrogén, a mely égés melléktermékeként a növényzet táplálására alkalmas állapotba jutva, 2'990 millió métermázsa rúgna. Ebből 460 ezer métermázsa az oxidált nitrogénből telnék ki.

Ha ezzel szembeállítjuk azt az értéket, melyet az oxidált nitrogénre Boussingault, Lawes, Gilbert és Chabrier, az ammoniákra Boussingault és Bineau közöltek: akkor évenként egy hektárra 20 kg. nitrogént számítva és a föld felületét 50997 millió hektárra véve, a levegőből 10 ezer millió métermázsa nitrogén hullana le a földszíne. Ez közel 3350-szer nagyobb, mint az előbbi érték. — Ha pedig a Boussingault-féle adatokra alapítjuk számításunkat, ki szerint évenként egy hektár a Liebfrauenbergen 3'21 kg. nitrogént kap a levegőből: akkor a levegő aföldnek évenként 1605 millió métermázsa kötött nitrogénnel adózik. Ez a kísérleteimből számított értéknek 536-szorosa.

Ily szembeszőkö eltérést magyarázhatunk úgy, hogy talán nagyon kicsinyek az általam talált és túlságosan nagyok az eddig közölt értékek; de lehet, mind a két föltevés is igaz. Nemcsak valószínű, de bizonyos, hogy a földfelületen nem minden hektárra jut ugyanazon mennyiségű kötött nitrogén; a forró égöv felé a levegőköri csapadékok több kötött nitrogént tartalmaznak, mint a mérsékelt vagy hideg égöv alatt; és végre ki tudná megmondani még csak közelítőleg is, hogy a levegőbeli elektromosság mennyi nitrogént változtat át salétromos- és salétromsavra, továbbá ammoniákra. Annyi bizonyos, hogy az elektromosság, miként a vilámlásos időjárások alkalmával összegyűjtött esővizek megvizsgálásából kiderült, az esővízben foglalt nitrogéntartalmú termékek súlyát tetemesen szaporítja.

Ha fölteszszük, hogy égéskor éppen annyi nitrogén szabadul fel ammoniák alakban, mint a mennyit a kőszén száraz desztillálásakor képződő ammoniájkában átlag találunk: akkor, miután 3900 millió métermázsa kőszénből 39 millió métermázsa ammoniáknak kellene eltávozni, 32 millió métermázsa nitrogén volna az égéstermék ammoniájkában. Így, mellőzve az oxidált állapotban levő nitrogént, a 10 ezer millió métermázsa nitrogénnek valami 312-ed és a Boussingault-féle adatok alapján számított összes nitrogénnek 50-ed részéről tudnánk beszámolni. Sokkal kisebb törtrészről adhatunk számot, ha a levegőben foglalt összes ammoniáknak kiszámításakor azokat az adatokat fogadjuk el, a melyeket Mühlhausenben, Irlandban, Wiesbadenben, Caenben és Párizsban végzett kísérletekből ismerünk. Ezek szerint 1 kg. levegőben 1'07 mg. ammoniák van; az egész levegőben 55,000 millió métermázsa volna, több mint 45,000 millió métermázsa nitrogéntartalommal. Tehát a növényzet táplálására alkalmas kötött nitrogénnek körülbelül csak 1400-ad részét tudnók úgy föltüntetni, hogy az az égés következtében jutott a növényzet rendelkezésére.

Míg egy részről vizsgálataim révén kissé biztosabban megközelíthettem azt a fontos szerepet, melyet a levegő nitrogénje a természetháztartás tekintetéből égés alkalmával betölt, másrésről olyan tapasztalatokra is tettem szert,



melyekkel a levegőben foglalt oxidáló alkatrész természetére nézve is több bizonyossággal nyilatkozhatom, mint eddig bárkinék is nyilatkozni lehetett. Már előbb érintettem, hogy levegőn égéskor a nitrogén a legnagyobb valószínűség szerint nitrogénoxidá  $\text{NO}$  ég el; s ebből a levegő szabad oxigénjének rovására nitrogénperoxid lesz. Kevésbé valószínű — noha a szénoxid elégekor képződő termékek azt a felfutást is támogatják, hogy nitrogentrioxid is képződhetik. Nő s hát, miután minden kísérletem azt bizonyítja, hogy ha gázok és koks égnék el levegőn, a salétromos- és salétromsav egyenértékeinek száma több, mint az ammoniáké, midőn pedig faszén ég el és az ammoniák egyenértékeinek száma nagyobb, egyidejűleg viszonylag nagy tömegű szénbioxid képződik, mely okvetetlenül hatással lesz arra, hogy ha az ammoniák sóvá alakul, ne legyen kizárólag a nitrogén oxidációi termékéből képződhető savakra utalva; de meg ha ez az eset nem volna is, az égéstermékek annyira fel vannak hígítva levegővel, hogy a felette kis részleges nyomást tekintve, inkább el tudjuk képzelni, hogy a nitrogén oxidációi terméke, esetleg termékei és ammoniák mindaddig, a míg vízben nem oldódnak, nagy részben egymás mellett szabad állapotban maradnak, mint azt, hogy a vízgőz közbejöttével egymással egyesüljenek: nekem határozott véleményem, hogy a levegőnek állandó alkatrésze a nitrogénoxidból képződő nitrogénperoxid is. Ez az a gáz, a mely az ozonnak tulajdonított oxidáló hatásokat végezi, s midőn olyan helyiségekben, melyekben sok gáz ég el, bizonyos festékek elszíntelenednek, az égéstermékek közül nemcsak a redukáló kénbioxidnak, de az oxidáló nitrogénperoxidnak is kijut a maga szerepe.

Épen azért, mert a levegő ozontartalmának meghatározását ez idő szerint tudományos alapon okadatolni nem lehet, hiszem, hogy ez a meteorologiai megfigyelések között teljesen elmarad, vagy ha nem, akkor a megállapított adatokat jövőben már a levegő salétromossav vagy nitrogénperoxid tartalmának jelzésére változtatják.





geographica.) *Dr. Borbás Vinczétől.* — VII. A szénkönyvek égése chlorgázban *P. Kiss Károlytól.* — VIII. Adatok a növények, különösen az Euphorbiceák tejnedvének ismeretéhez. (Két táblával.) *Dietz Sándortól.* — IX. Helyreigazító észrevételek Jendrassik Jenő ur »Helyreigazító« etc. »Észrevételeire«. *Thanhoffer Lajostól.* — X. Adatok a Cestodák ismeretéhez, a Solenophorus Megalocephaluson megejtett vizsgálatok alapján. (Tizenhét ábrával.) A heidelbergi egyetem állattani intézetéből. *Dr. Roboz Zoltántól.*

### Tizenharmadik kötet. 1883.

I. A Clavulina Szabói-rétegek, az Euganeák és a tengeri Alpok területén. — és a krétakorú »Scaglia« az Euganeákban. (Négy táblával.) *Hantken Miksától.* — II. Az Eremocoris-fajok magánrajza. (Két táblával.) *Horváth Gézától.* — III. A modern zoologia szempontjai s céljai. (Székf.) *Kriesch Jánostól.* — IV. A rovarok dimorphismusáról. (Egy tábla rajzzal.) (Székf.) *Horváth Gézától.* — V. A parádi timsós, Ilonavölgyi timsós és a Clarisse-forrás vizének vegyelemzése. *Dr. Lengyel Bélától.* — VI. A Sibrai (Sivabrada) fürdő ásványvizének vegyelemzése. *Scherfel V. Auréltól.* — VII. Dolgozatok a k. m. tud. egyetem élettani intézetéből. (III. füz.) Közl.: Jendrassik Jenő. 1. A folyadékok áramlása hajszálcsövekben. (Öt ábrával.) 2. Adatok a fehérfenyőoldatok átszivárgásához. *Dr. Regé zi Nagy Imréltől.* — VIII. Új vagy kevésbé ismert hasgombák. *Gasteromyces novi vel minus cogniti.* (Öt táblával.) *Kalchbrenner Károlytól.* — IX. Az állatország rendszeres osztályozása, különös tekintettel az újabb állattani rendszerekre. (Egy tábla rajzzal.) (Székf.) *Dr. Margó Tivaltól.* — X. A czemétei ásványviz vegytani elemzése. *Scherfel V. Auréltól.* — XI. Hymenoptera nova Europaea et exotica. Európai és másföldi új Hártyaröptek. *Mocsáry Sándortól.* — XII. Hunyadmegye ásványvizei. *Dr. Hankó Vilmostól.* — XIII. Vizsgálatok a löcsei m. k. főrealtanoda vegytani intézetéből. *Dr. Steiner Antaltól.* — XIV. A petroleum lobbanási pontja meghatározásának egy új módszere. *Liebermann Leótol.* — XV. Adatok a Cilioflagelláták ismeretéhez. (Végkéntani tanulmány. Egy rajzlappal.) *Dr. Daday Jenőtől.*

### Tizennegyedik kötet. 1884.

I. Egy tömegesen tenyésző légyfaj az Alsó-Duna mellékéről. (Thalassomia congregata.) (Három tábla rajzzal.) *Dr. Tömösváry Ödöntől.* — II. A lakásviszonyok befolyása a cholera és typhus elterjedésére. *Dr. Fodor Józseftől.* — III. A csigolyaközötti dűczök és ideggyökök fejlődéséről. (Két tábla rajzzal.) *Dr. Onodi A. D-től.* — IV. A keleti Kárpátok geológiai viszonyai. (Két szelvénynyel.) *Dr. Primics Györgytől.* — V. A külső hőmérsék befolyása a 'csecsemők szervezetére. *Dr. Erőss Gyulától.* — VI. Új adatok a Buda-nagykovácsi hegység és az esztergomi vidék föld- és őslénytani ismeretéhez. *Dr. Hantken Miksától.* — VII. A folyami rák zöld mirigyének boncz-, szövet- és élettana. (Két táblával.) *Szigethy Károlytól.* — VIII. Tanulmány a Najadeák szövettanából. (Négy táblával.) Ifj. *Apáthy Istvántól.* — IX. Az associált szemmozgások idegmechanismusáról. III. közlemény. (Egy fametszettel, hat táblazattal s egy színes kőrajzzal.) *Dr. Högyes Endréltől.* (Székf.)

### Tizenötödik kötet. 1885. (1—19.)

I. Ásványelemzési közlemények. *Loczka Józseftől.* — II. Gróf Széchenyi Béla közép-ázsiai expedíciójának növényntani eredményeiről. (Székf.) *Kanitz Ágostól.* — III. Selmecz geológiai viszonyainak előzetes ismertetése. *Dr. Szabó Józseftől.* — IV. A tátrafeüldi Hygiea-forrás vegyelemzése. *Scherfel V. Auréltól.* — V. A koronahegyi fürdő (Smerdzonka) kénesvizének vegyelemzése. *Scherfel V. Auréltól.* — VI. A Bereg megyében levő bilasoviczi Irma-forrás ásványvizének vegyelemzése. *Nendtvich Károlytól.* — VII. A szliáci források chemiai elemzése. (Székfoglaló.) *Than Károlytól.* — VIII. A bártfai fürdő ásványvizeinek chemiai elemzése. *Dr. Ossikovszky Józseftől.* — IX. A vámfalusi és túrvékenyi ásványvizek vegyelemzése. *Nendtvich Károlytól.* — X. Bacteriumok az élő állatok vérében. *Fodor Józseftől.* — XI. Magyarország ásványvizei. *Nendtvich Károlytól.* — XII. Vizsgálatok újszülött gyermekek rendszeres hőmérséki viszonyaira vonatkozólag. *Erőss Gyulától.* — XIII. A szemlencse fejlődésének első mozgázanemeseknél. *Korányi Sándortól.* — XIV. Dolgozatok a kir. m. élettani intézetéből. (IV. füz.) Közl.: Jendrassik Jenő. 1. Észrevételek elméletéhez. Nagy Imréltől. 2. Az izommagvakról. *Rothman* — Dolgozatok a k. m. tud. egyetem élettani intézetéből. (V. füz.) Jendrassik Jenő. 1. A sima izomzat gyarapodása és pótlódása. Ifj. *Apáthy*



Istvántól. 2. Adatok a gerinczagi dűcök ismeretéhez, a békán tett vizsgálatai alapján. *Lenhossek Mihálytól.* — XVI. Progén koponyák. *Dr. Lenhossek Józseftől.* — XVII. Magyarország erdőségei. *Bedő Alberttől.* — XVIII. A palaearktikus övben élő tetrikoláknak revisiója és elterjedése. *Örley Lászlótól.* — XIX. Az együttérző idegrendszer fejlődése. *Ónodi A. D.-től.*

### **Tizenhatodik kötet. 1886.**

I. Adatok a pókok boncz- és fejlődéstanához, különös tekintettel a végtagokra. *Lenll Adoltól.* — II. Közlemények az állatorvosi élettani intézetekből. II. Eszközök és vizsgálatok. *Thanhoffer Lajostól.* — III. Újabb kísérletek erekbe fecskendezett bacteriumokkal. *Fodor Józseftől.* — IV. Adatok a Gregarinák ismeretéhez. *Roboz Zoltántól.* — V. Ritkább bonczati rendellenességek. Egy táblával. *Lenhossek Mihálytól.* — VI. A magyarországi Obsidiánok, különös tekintettel geológiai viszonyaikra. *Szádeczky Gyulától.* — VII. Új adatok Erdély denevér-faunájának ismeretéhez. *Dr. Daday Jenőtől.*

### **Tizenhetedik kötet. 1887.**

I. Göd környéke forrásainak geológiai s hidrográfiai viszonyai. Egy térkép és 5 fametszettel. *Szabó Józseftől.* — II. A Sparganium T. és Typha T. virág és termés fejlődése. 8 tábla rajzzal. *Dietz Sándortól.* — III. A brassói hegység földtani szervezetről és talajvíz viszonyairól. *Koch Antaltól.* — IV. A vének bacterium ölü képességéről. *Fodor Józseftől.* — V. Dolgozatok a k. m. tud. egyetem élettani intézetéből. (VI. füzet.) *Regéczy Nagy Imrétől.* — VI. A növények talajálló irányainak okairól. *Dietz Sándortól.*

### **Tizennyolczadik kötet. 1888.**

I. A környezet hatása a hőmérőkre. *Hegyföly Kabostól.* — II. A pókok, különösen a kerekhálós pókok természetes osztályozásának kísérlete. *Lenll Adoltól.* — III. A XIX. század physikai kutatásának mozgató eszméiről. *Heller Ágosttól.* — IV. Kórodai adatok a fertőző betegségek ismeretéhez. *Korányi Frigyesztől.* — V. A veszettség gyógyításáról. *Dr. Högyes Endre* lev. tagtól. — VI. Kísérleti adatok a Porret-féle izomtünemény jelentőségének kérdéséhez. *Regéczy Nagy Imrétől.*

### **Tizenkilencedik kötet. 1889.**

I. Az erdélyi havasok az Olt szorosától a Vaskapnig. *Inkey Bélától.* — II. A kiskartali csillagvizsgálóról. *Kövesligeti Radótl.* — III. A piócafélek külső alaktanáról. 27 ábrával. *Apáthy Istvántól.* — IV. A modern növénytan törekvései. *Klein Gyulától.* — V. A zivatarokról. *Hegyföly Kabostól.* — VI. A gerinczvelői idegek hátulós gyökereiről. *Dr. Lenhossek Mihálytól.* — VII. A nápolyi öböl Rotatorái. *Dr. Daday Jenő* lev. tagtól. — VIII. Az idegrendszer szöveti elváltozásai a veszettségnél. *Schaffer Károlytól.* — IX. Adatok a veleszületett szivbajok tanához. *Preis Hugótól.* — X. Kísérleti adatok a gége hűdéseinek tanához. *Ónodi Adoltól.*

### **Huszadik kötet. 1890.**

I. Kísérleti adatok az akkumulátorok működéséhez. (I–V. táblázattal.) *Dr. Schenek Istvántól.* (Székfoglaló.) — II. Az ásványvizeknek chemiai constitutiójáról és összehasonlításáról. *Thán Károlytól.* — III. Az enyv mint tápanyag. *Klug Nándortól.* (Székf.) — IV. A hangáttétellel előidézett hangidomokról. kifeszített rezgő hártványokon és üveglemezeken. *Antolik Károlytól.*

### **Huszoneyedik kötet. 1891.**

I. Vizsgálatok az izomrágás lefolyásának különböző behatásokra beálló módosulatairól. A Jendrassik összehúzódási elméletének alapján. *Regéczy Nagy Imrétől.* — II. Spektrál fotografiai tanulmányok. *Gothard Jenőtől.* (Székfoglaló.) — III. A Vorticellinák rugalmas és összehúzódó elemei. (I–III. táblával.) *Dr. Entz Géztől.* (Székfoglaló.) — IV. Adatok a Pyroxen csoport egyes ásványainak pontosabb ismeretéhez. (1–24. tábla kristályrajzzal.) *Schmidt Sándortól.* (Székf.)

### **Huszonkettedik kötet. 1892.**

I. Újabb vizsgálatok az izmok szerkezetéről. Egy táblával. *Thanhoffer Lajostól.* — II. Újabb adatok az újszülöttek haematológiájához, különös tekintettel a köldökzsínor lekötési idejére. *Dr. Schiff Ernőtől.* — III. A szembogárszükítőnek kiszabadítása (Sphincterolysis anterior). *Schulek Vilmostól.* (Székf.) — IV. Adatok a virág szaporodó szerveinek rendellenes szerkezetéhez. Hét táblával. *Ij. Schiberszky Károlytól.* — V. Egy érzéki megtévedés magyarázata. *Dr. Szili Adoltól.* — VI. Adatok az első életnapok folyamán elválasztott vizelet quantitativ-chemiai összetételéhez. *Dr. Schiff Ernőtől.*